

SÉRIE A, n° 1353
N° D'ORDRE : 2222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Z. PAPADAKIS

Capitaine de l'Artillerie Hellénique.
Licencié ès Sciences de l'Université d'Athènes
Ancien élève de l'Ecole des P. et S. de Paris

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption dans l'ultraviolet des molécules organiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 16 Mars 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. J. PERRIN

Examineurs : { M. E. BLAISE
 M^{me} RAMART-LUCAS

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

SÉRIE A, n° 1353
N° D'ORDRE : 2222

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Z. PAPADAKIS

Capitaine de l'Artillerie Hellénique
Licencié ès Sciences de l'Université d'Athènes
Ancien élève de l'Ecole des P. et S. de Paris

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude des relations entre la structure, la réactivité chimique et l'absorption dans l'ultraviolet des molécules organiques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Mars 1932, devant la Commission d'examen

Président : M. J. PERRIN

Examineurs : $\left\{ \begin{array}{l} \text{M. E. BLAISE} \\ \text{M^{me} RAMART-LUCAS} \end{array} \right.$

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.

Professeurs
honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.
ÉMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.

Professeurs ...

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supérieure.
N..... Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
P. WALLERANT..... Minéralogie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Émile BOREL..... Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND.. Chimie biologique.
Jean PERLIN..... Chimie physique.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN..... Chimie générale.
L. MARCHIS..... Aviation.
E. VESSIOT..... Théorie des fonctions et théorie des transformat.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FAIRY..... Physique.
R. LESPICAU..... Théories chimiques.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
Charles PÉREZ..... Zoologie.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..... Botanique.
Léon BERTRAND..... Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL..... Mécanique rationnelle.
V. AUGER..... Chimie appliquée.
O. WINTREBERT..... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ..... Biologie maritime.
Eugène BLOCH..... Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE..... Étude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT..... Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN..... Théories physiques.
E. ESCLANGON..... Astronomie.
H. FÉVARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN..... Minéralogie.
L. BLARINGHEM..... Botanique.
A. GUILLIERMOND... Botanique (P. C. N.).
A. DINJOY..... Mathématiques générales.
A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).

R. PÉCHARD..... Chimie (Enst P. C. N.).
A. GUILLET..... Physique.
M. GUICHARD..... Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY..... Petrographie.
A. DEREIMS..... Géologie.
H. MOUTON..... Chimie physique.
L. DUNOYER..... Optique appliquée.
M. JAVILLIER..... Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY..... Zoologie.
A. DEBIERNE..... Radioactivité.
E. DARMOIS..... Physique.
G. BRUHAT..... Physique.
F. PICARD..... Zoologie (Evol. des êtres organ.).
L. JOLEAUD..... Paléontologie.
M. FRÉCHET..... Calcul des Probabil. et Physique mathémat.

M^{me} RAMART-LUCAS. Chimie organique.
BÉGHIN..... Méc. théor. des fluides.
FOCH..... Méc. expér. des fluides.
PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
VILLEY..... Méc. phys. et expér.
De BROGLIE..... Théories physiques.
LABROUSTE..... Physique du Globe
FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
PRENANT..... Zoologie.
P. JOB..... Chimie générale.
CHRÉTIEN..... Optique appliquée.
BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
BOURGEL..... Chimie (P. C. N.).
COMBES..... Sciences nat. (P. C. N.).
GARNIER..... Mécanique rationnelle.

Secrétaire.....

A. PACAUD.



A MON MAITRE

MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma respectaeuse et
profonde gratitude.*

A MES PARENTS

**Contribution à l'Étude des relations
entre la structure, la réactivité chimique
et l'absorption dans l'ultraviolet
des molécules organiques**

INTRODUCTION

Les formules de structure des molécules organiques mettent en évidence la nature des atomes, leur mode de liaison et, par suite la présence dans les molécules de groupes fonctionnels à réactions caractéristiques.

Mais ces formules ne peuvent renseigner ni sur la configuration des molécules dans l'espace, ni sur l'influence mutuelle qu'exercent les atomes ou les groupes d'atomes qui forment les molécules.

Cette influence mutuelle, qui se traduit par des variations dans le comportement chimique des groupes fonctionnels, a été étudiée dans des cas particulièrement simples ; à la suite de ces études on a pu déterminer comment varie l'activité chimique de certains groupes d'atomes tels que CH_2 , CO , COOH suivant la nature des radicaux auxquels ils se trouvent liés. C'est ainsi par exemple qu'il a été montré, par de nombreuses expériences, que le groupe méthylène CH_2 possède une aptitude réactionnelle particulière lorsqu'il est lié à des radicaux électro-négatifs tels que COOH , COOR , CO , CN , etc.

L'expérience a également permis d'établir que l'accumu-

lation de radicaux alcoyles au voisinage d'une fonction acide ou cétone en diminue l'activité chimique au point que, dans certains cas, les réactions caractéristiques de ces fonctions ne peuvent s'effectuer.

Mais à mesure que les molécules se compliquent cette connaissance de leur comportement chimique suivant leur constitution devient de plus en plus vague et incertaine.

Par suite l'étude de toute propriété physique qui serait sous la dépendance des mêmes facteurs que le comportement chimique, surtout si cette propriété se prête à des déterminations quantitatives doit conduire à de grands progrès dans la connaissance et l'explication de réactions chimiques.

L'absorption de la lumière qui précisément dépend de la nature des atomes, de la manière dont ils sont unis dans la molécule et qui de plus en plus est très sensible à l'influence mutuelle des chromophores est particulièrement désignée pour de semblables recherches.

Bien que cette relation nécessaire entre l'activité chimique et l'absorption ait été depuis longtemps comprise, l'étude en est à peine commencée, et les lois qui ont été énoncées par les physico-chimistes qui eurent le mérite d'attirer l'attention des chercheurs sur ces relations, ne se vérifient pas (1).

En 1912, M. Staudinger (2) à la suite d'une étude sur les cétènes et des mesures d'absorption effectuées sur des éthers isocyaniques, des dicétones, etc. formule l'énoncé suivant :

Toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule.

1. Pour plus de détails voir la conférence faite par Mme Ramart à la Soc. Chimique de France et qui est actuellement à l'impression.

2. Staudinger, *Die Kétènes* F. Enke Stuttgart, 1912, p. 98.

En 1913, M. V. Henri (1) énonce d'autre part la loi suivante qu'il désignait comme loi de labilité chimique :

« Les corps dont les molécules sont les plus labiles, c'est-à-dire qui réagissent facilement, absorbent fortement les rayons ultra-violets. Par conséquent à côté des effets produits par les différents groupements chimiques et par la constitution moléculaire, la prédisposition des molécules à entrer en réaction provoque une augmentation très forte du pouvoir d'absorption des rayons ultra-violets. »

Plus récemment M. V. Henri (2) énonçait la même loi sous une forme un peu différente :

Les corps organiques qui réagissent le plus facilement, qui sont les plus instables, possèdent les bandes d'absorption les plus fortes.

En 1928, M. Radulescu fait un examen critique de ces lois et déclare inacceptable l'énoncé de M. Stautinger. Il montre, par des exemples précis, que cet énoncé est en contradiction avec l'expérience dans beaucoup de cas.

En ce qui regarde les lois de M. V. Henri, M. Radulescu les déclare plus difficiles à réfuter par suite de leur imprécision mais que, lorsqu'on essaie de définir le sens des mots, on s'aperçoit que ces lois sont constamment en contradiction avec l'expérience.

Mme Ramart, s'appuyant sur de nombreux exemples, est arrivée aux mêmes conclusions. Elle estime que quel que soit le sens que l'on peut attribuer au terme molécule « labile », les lois de M. V. Henri sont en contradiction très fréquente avec l'expérience (Conférence faite à la Société chimique de France, juin 1931).

Il était au reste bien à prévoir, étant donnée la complexité des molécules organiques et celle des influences mutuelles des groupes que forment ces molécules, que ce n'est pas sur

1. V. Henri, *Comptes Rendus*, 156, 1913, p. 1979.

2. *Etudes de Photochimie*, par V. Henri (édit. Gauthier-Villars et C^{ie}, 1919).

L'expérience montre que la facilité avec laquelle se fait cette condensation est variable avec la nature du radical qui se trouve en para vis-à-vis de l'atome de carbone fixé sur l'un des atomes de carbone doublement lié. La vitesse de réaction diminue à mesure que R est successivement H, Cl, CH³, OH, NH².

Il s'ensuit, et ceci contrairement à l'énoncé de M. Staudinger, que l'activité chimique de chacune de ces molécules dans la réaction considérée est d'autant plus faible que sa courbe d'absorption se trouve le plus près du visible.

M. Radulescu en conclut que l'effet bathochrome peut être considéré comme la mesure de la stabilisation de la molécule et de l'abaissement de la réactivité. Ce savant ajoute que ces exemples sont d'autant plus intéressants que cette diminution de l'activité chimique est provoquée par la présence des groupes d'atomes éloignés de la partie de la molécule qui entre en réaction et que l'on ne peut par suite invoquer un empêchement stérique.

Plus récemment Mme Ramart et Mme Bruzeau (1) ont observé que la bande d'absorption située dans l'ultraviolet moyen attribuable au groupe CO dans l'acétone se trouve située plus loin dans l'ultraviolet que celle du même groupe CO dans les alcoylacétone. La bande d'absorption de ces cétones se trouve d'autant plus près du visible (quel que soit le solvant employé) que la cétone est plus substituée.

Or, on sait que l'activité chimique de la fonction cétone diminue à mesure que le nombre de radicaux alcoyles fixés vis-à-vis du groupe CO augmente. Ces faits sont encore en contradiction avec l'énoncé de M. Staudinger.

Les radicaux alcoyles étant entièrement transparents

1. Mme Ramart et Mme Bruzeau C. R. 192, 427 (1931).

dans tout l'ultraviolet moyen, le fait qu'ils modifient l'absorption du groupe CO montre qu'ils exercent une influence sur ce dernier.

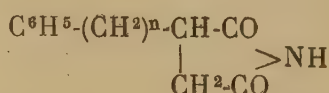
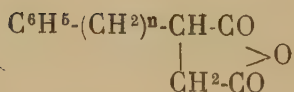
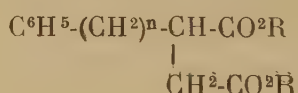
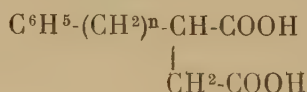
En sorte que l'on ne peut attribuer, ou seulement pour une faible part, la modification de l'activité chimique de la fonction cétone due à la présence de radicaux alcoyles au voisinage du groupe CO à un empêchement stérique.

Il est bien certain que ces recherches ne sont que des cas particuliers, mais ce n'est qu'en accumulant de semblables données expérimentales que l'on peut espérer établir des règles ayant véritablement un caractère de généralité.

Nous apportons ici une contribution à l'étude des relations entre la structure des molécules organiques et leur absorption dans l'ultraviolet moyen.

Nous exposerons aussi un certain nombre d'observations qui ont été faites au cours de ces recherches et concernant les changements dans le comportement chimique et dans l'absorption de quelques-unes de ces molécules lorsqu'on fait varier la distance respective de groupes d'atomes déterminés ou lorsqu'on modifie plus ou moins profondément le caractère fonctionnel de l'un de ces groupes.

Nous avons préparé à l'état aussi pur que possible les cinq premiers termes de chacune des séries suivantes :



Nous avons en outre, dans certains cas, préparé quelques dérivés éthers-acides, amides, etc.

Nous avons mesuré l'absorption de tous ces composés. Nous avons pu constater que la modification de l'absorption propre de chacun des chromophores, modification

qui est due à leur influence mutuelle, décroît très rapidement, à mesure que la chaîne carbonée qui les unit est formée de un, puis de deux atomes de carbone. Lorsque cette chaîne est formée par au plus trois atomes de carbone, le spectre d'absorption de la molécule cesse de se déformer dans un même sens.

Ces résultats sont identiques à ceux que Mme Ramart et ses collaborateurs ont obtenus dans d'autres séries.

Si l'on considère les formules de ces composés, on voit que le radical $C^6H^5-(CH^2)^n$ se trouve fixé en α vis-à-vis de l'un des groupes fonctionnels acides et en β vis-à-vis de l'autre.

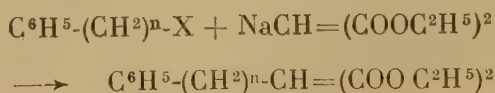
Il s'ensuit que, tant que chacun de ces groupements auront une influence mutuelle, on devra observer une différence dans l'action réciproque du radical $C^6H^5-(CH^2)^n$ et de l'une et l'autre des deux fonctions acides.

Il était intéressant de modifier successivement l'une puis l'autre de ces fonctions (en les éthérifiant par exemple), de déterminer les variations de l'absorption qui en résulte et, comme toute modification de l'absorption correspond à une variation dans les propriétés chimiques, d'étudier quelques-unes des réactions les plus caractéristiques de ces groupes fonctionnels. Nous avons effectué ces recherches sur l'acide phénylsuccinique et ses éthers. D'autre part les absorptions de l'acide phénylsuccinique et de ses dérivés sont, comme nous l'avons dit, différentes de celles de leurs homologues supérieurs. Ici encore nous avons pu constater qu'à des différences dans le comportement optique correspondent des différences dans l'allure chimique.

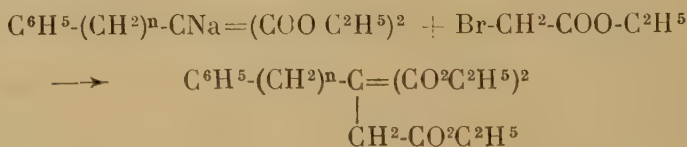
Un grand nombre de composés dont nous avons effectué la synthèse n'avaient pas encore été signalés.

D'une façon générale nous avons obtenu les substances que nous avons étudiées par des méthodes connues et que nous pouvons résumer ainsi (sauf lorsque n est nul) :

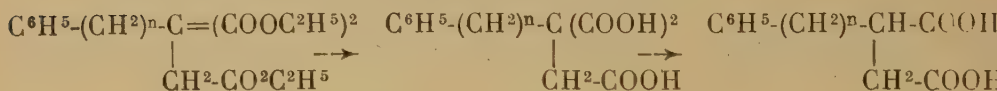
1° Le malonate d'éthyle sodé est traité par un halogénure $C^6H^5-(CH^2)^n-X$



2° L'éther malonique monosubstitué ainsi obtenu est transformé en dérivé sodé puis condensé avec l'éther bromacétique ;

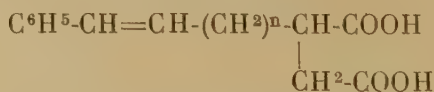


3° Le triéther ainsi obtenu est saponifié, l'acide correspondant soumis à l'action de la chaleur, est transformé en acide succinique substitué par perte de CO^2 .



Ces différentes réactions ne présentent aucune difficulté particulière lorsqu'il s'agit d'obtenir des substances chimiquement pures (analyse exacte, point de fusion qui ne varie plus par de nouvelles cristallisations).

Pourtant lorsqu'on soumet ces composés à l'analyse spectrale on s'aperçoit qu'ils contiennent dans la plupart des cas un peu du produit non saturé



qui possède une très forte bande d'absorption et dont la présence même à l'état de trace suffit à modifier l'absorption de nos substances.

Nous avons pu identifier cette impureté (dont nous ne nous expliquons pas très bien la formation) en identifiant

deux petites bandes d'absorption que possède chacun d'eux dans la région comprise entre 2920 et 2950 Å avec les mêmes bandes fines du styrène.

Ces composés éthyléniques ne peuvent être éliminés complètement par cristallisations répétées, aussi avons-nous dû réduire chacune de nos substances par de l'hydrogène en présence de platine. Ajoutons d'ailleurs que pour obtenir des produits optiquement purs nous avons transformé les acides en anhydrides, plus faciles à purifier, et c'est à partir de ces anhydrides que nous avons préparé les acides, éthers, imides.

La mesure de l'absorption a été faite au moyen d'un spectrographe Zeiss muni d'un prisme de Hüfner. Ce dispositif permet de photographier en même temps le solvant et la solution. Les rayons ultraviolets, fournis par une lampe à hydrogène système Challonge, traversent deux cuves situées l'une au-dessus de l'autre et contenant respectivement le solvant et la solution. L'intensité de la lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant. Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire ε défini par la relation :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}$$

formule dans laquelle I_0 représente l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé la solution, d l'épaisseur du liquide traversé, c la concentration moléculaire. Lorsque pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement, pour la photographie du solvant et celle de la solution le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Nous avons représenté les résultats de ces mesures par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption défini comme il vient d'être dit

et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences d'absorption.

Nous exposerons dans le présent mémoire les résultats de nos recherches sur l'absorption, la préparation et les propriétés :

I. — De l'acide phénylsuccinique et de quelques-uns de ses dérivés.

II. — De l'acide benzylsuccinique et de quelques-uns de ses dérivés.

III. — De l'acide phényléthylsuccinique et de quelques-uns de ses dérivés.

IV. — De l'acide phénylpropylsuccinique et de quelques-uns de ses dérivés.

V. — De l'acide phénylbutylsuccinique et de quelques-uns de ses dérivés.

Enfin nous terminerons cet exposé par des considérations générales sur les relations entre l'absorption et la réactivité chimique des molécules déjà étudiées.

Ces recherches ont été exécutées au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous l'inspiration et la direction de Mme Ramart-Lucas, Professeur.

Grâce à ses précieux conseils et à son appui très bienveillant, nous avons pu terminer ce travail. Nous sommes très heureux de lui présenter ici l'hommage de notre profonde et respectueuse reconnaissance.

Nous présentons notre plus respectueuse gratitude à l'Etat Hellénique à qui nous devons la continuation de nos études en France et nous remercions M. F. Salmon-Legagneur, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, M. I. Hoch, docteur ès Sciences et Mme Grumez, pour l'aide et les avis qu'ils nous ont donnés au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

ABSORPTION DE L'ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE ET DE SES DÉRIVÉS

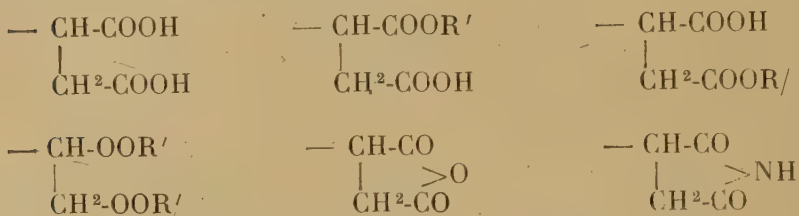
Si l'on veut comparer les spectres de différentes substances il est nécessaire de mesurer l'absorption dans un même solvant. On sait en effet que le spectre de beaucoup de chromophores varie avec le milieu ; c'est ainsi par exemple que la position des bandes d'absorption des acides, des cétones sont différentes suivant que ces composés sont en solution aqueuse ou en solution alcoolique.

D'autre part, il est également nécessaire d'effectuer ces mesures avec des solutions de concentration moléculaire analogue, car la loi de Beer ne se vérifie pas toujours.

En sorte que nous avons dû choisir un solvant transparent dans lequel toutes les substances étudiées soient suffisamment solubles. Nous avons employé l'alcool à 95°. Ce solvant ne présente d'inconvénient qu'en ce qui concerne les anhydrides pour lesquels une transformation partielle en éther est à craindre. Mais étant donné que la vitesse de cette transformation est lente (on peut purifier à froid ces anhydrides par cristallisation dans l'alcool) et que nos mesures ont été effectuées rapidement et à la température ordinaire, la quantité d'anhydride transformé ne peut être que très faible. D'autre part, la position des bandes d'absorption des éthers et des anhydrides est sensiblement la même et, pour toutes les radiations mesurées, le coefficient

d'absorption des anhydrides est égal ou supérieur à celui des éthers correspondants, en sorte que la présence d'une petite quantité de ces derniers ne peut modifier sensiblement le spectre d'absorption des anhydrides.

Chacune des substances dont nous avons étudié l'absorption peut être représentée par la formule $C^6H^5(CH^2)^n-R$ dans laquelle R représente :



on peut donc les considérer comme dérivant de l'éthylbenzène par remplacement du $-CH^2-CH^3$ de ce composé par le radical $-(CH^2)^n-R$.

L'éthylbenzène possède dans l'ultraviolet moyen deux bandes d'absorption principales A et B. La bande A, la plus proche du visible, est en réalité formée par un certain nombre de petites bandes fines qui chevauchent les unes sur les autres. L'absorption commence vers 2800 Å, et son maximum est situé à environ 2600 Å.

La bande B, qui empiète sur la bande A, se prolonge dans l'ultraviolet plus lointain et son maximum d'absorption ne peut être atteint. L'endroit où les deux courbes A et B se rencontrent est situé vers 2300 Å et constitue un minimum d'absorption.

Lorsque l'on remplace un ou plusieurs atomes d'hydrogène du groupe $-CH^2-CH^3$ de l'éthylbenzène par des radicaux ou des éléments *monovalents*, les combinaisons ainsi obtenues possèdent également deux bandes d'absorption principales A' et B'.

Si les éléments ou les radicaux fixés sur la chaîne latérale ne contiennent pas de chromophores ayant des bandes

d'absorption importantes dans la région où se trouve située la bande A, la forme et la position de A et A' sont très voisines même lorsque le radical C^6H^5- et le reste de la molécule exercent une influence mutuelle importante.

Par contre si C^6H^5- et $-(CH^2)^n-R$ ont une interaction, la position de la bande B' peut être très différente de celle de B, en sorte que le minimum d'absorption situé entre les deux bandes A' et B' prendra des valeurs qui varieront suivant l'importance de l'influence mutuelle du groupe C^6H^5- et du reste de la molécule.

Si $-(CH^2)^n-R$ contient des chromophores qui absorbent dans l'ultraviolet moyen la comparaison ne pourra se faire naturellement qu'entre le composé étudié et un mélange équimoléculaire d'éthylbenzène ou de toluène (ces deux carbures ont aux erreurs d'expérience près la même absorption) et de molécules aussi simples que possible contenant ces mêmes chromophores.

C'est ainsi par exemple que la courbe d'absorption (fig. 1) de l'acide phénylsuccinique (1) sera comparée à celle d'un mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique (2).

On voit que la position de la courbe correspondant à la bande A' de l'acide phénylsuccinique, est pour la partie la plus proche du visible, identique à celle d'un mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique. Seul le maximum d'absorption de A' est un peu plus faible et se trouve reculé légèrement vers l'ultraviolet. La bande B' est fortement déplacée vers le visible par rapport à B, en sorte que la valeur du coefficient du minimum d'absorption qui était de $\epsilon = 50$ pour le mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique est de 150 pour l'acide phénylsuccinique.

Si maintenant l'on compare l'absorption de l'acide phénylsuccinique et celle de ses éthers on observe que la bande B' de ces derniers est plus loin du visible que celle de l'acide. L'influence mutuelle du radical C^6H^5- et de $COOH$ diminue donc lorsqu'on éthérifie ce dernier.

Enfin la mesure de l'absorption des éthers-acides phénylsucciniques permet une observation particulièrement intéressante : ces deux éthers ont une absorption diffé-

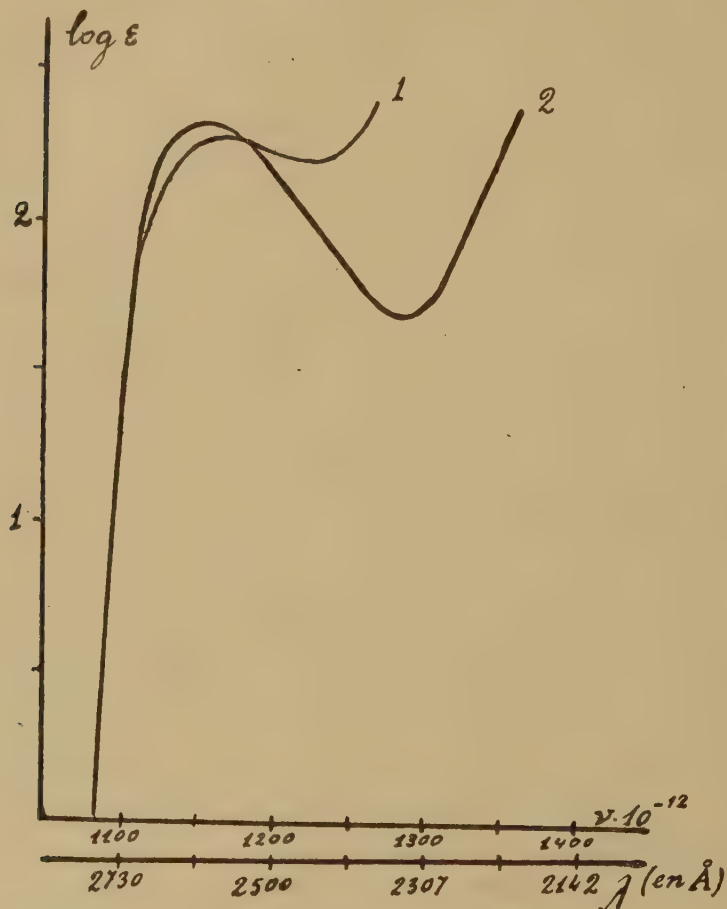


FIG. 1.

rente. Ce fait s'explique très aisément ainsi : l'un des carboxyles est en α et l'autre en β vis-à-vis de C_6H_5 , l'influence qu'ils exercent sur ce dernier est donc différente. On sait d'autre part que, en solution alcoolique, la courbe d'absorption d'un acide simple comme l'acide acétique ou

même d'un diacide comme l'acide succinique se trouve très voisine de celle de son éther. On devait donc s'attendre à ce que la différence d'absorption entre un acide et l'éther

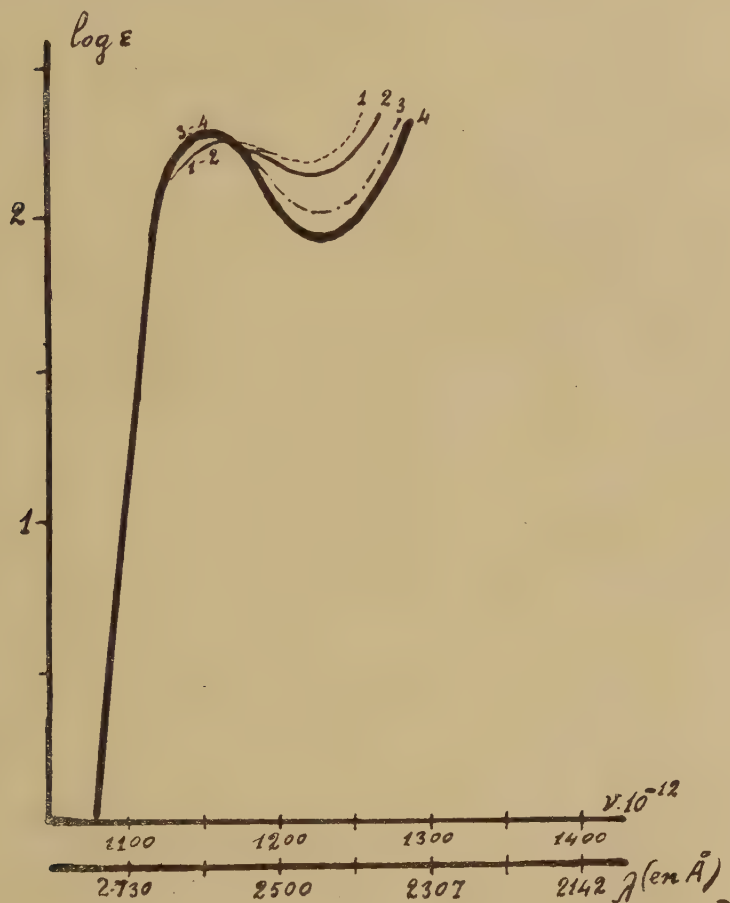


FIG. 2.

correspondant diminue à mesure que s'affaiblit, par suite de leur éloignement, l'influence mutuelle du groupe C^6H^5 - et des carboxyles. C'est bien ce que l'expérience a permis de vérifier.

Nous avons représenté dans la fig. 2 la courbe d'absorp-

tion de l'acide phénylsuccinique et celle de ses éthers. On voit que la différence d'absorption entre le diacide et ses

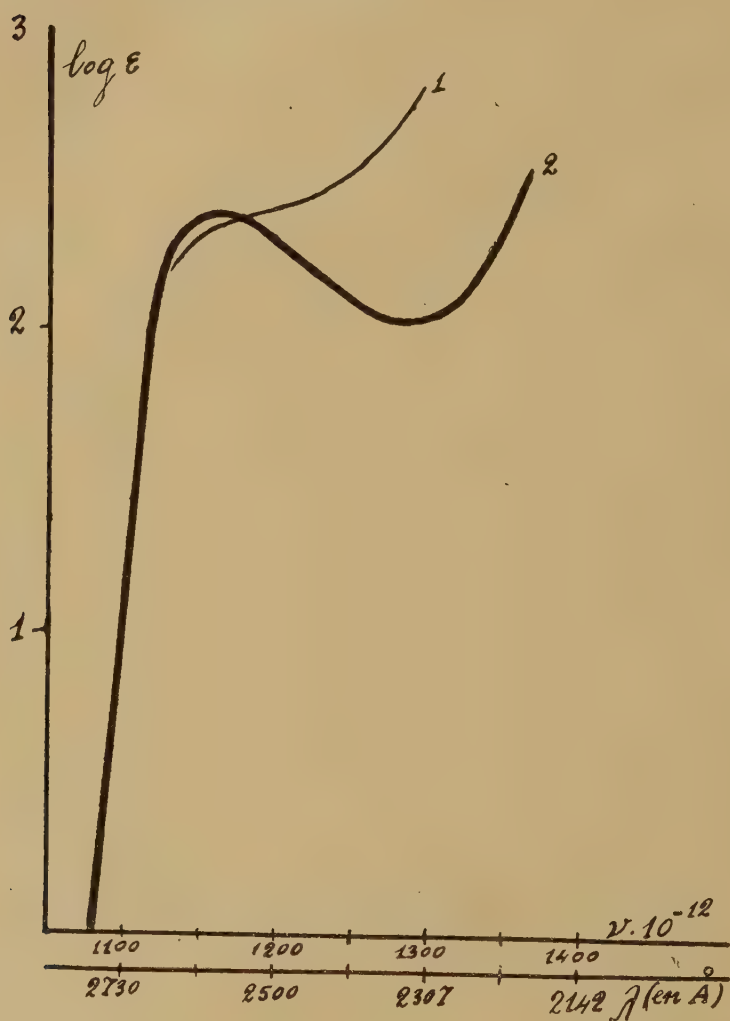


FIG. 3.

éthers diminue quand on passe du diéther (4) à l'éther-acide (3) dans lequel le radical phényle est située en β vis-à-vis du groupe carboxyle. La courbe de l'éther-acide (2)

dans lequel le radical phényle est en α vis-à-vis du groupe carboxyle se trouve très proche de celle du diacide (1).

A ces différences dans l'absorption de ces éthers-acides correspondent des différences dans leurs caractères fonctionnels sur lesquelles nous reviendrons dans le chapitre VI.

Nous donnons (fig. 3) la courbe de la phénylsuccinimide (1) et celle d'un mélange (2) d'éthylbenzène et de succinimide.

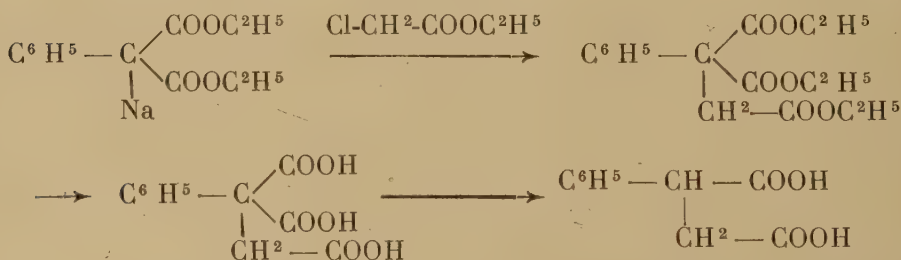
On peut constater dans ce cas une différence importante dans la position de la bande B' du dérivé phénylsuccinique par rapport à celle du mélange.

Nous n'avons pu comparer l'absorption de l'anhydride phénylsuccinique avec celle du mélange d'éthylbenzène et d'anhydride succinique car ce dernier en solution alcoolique se transforme rapidement en éther.

PRÉPARATION DE L'ACIDE PHÉNYLSUCCINIQUE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

1^o **Acide phénylsuccinique.** $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-COOH}$
(Phényl-2-butanedioïque-1-4). $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^2\text{-COOH} \end{array}$

L'acide phénylsuccinique a été préparé par Fichter-Merkens (1) en saponifiant au moyen de l'acide chlorhydrique le produit obtenu par condensation du chloracétate d'éthyle et du phénylmalonate d'éthyle sodé. Ces réactions peuvent être représentées par le schéma suivant :



Rügheimer (2) le prépare en saponifiant le dinitrile correspondant obtenu lui-même en traitant le 2-chlorostyrène par du cyanure de potassium en tube scellé à 200°-220°.

Breat et Kallen (3) obtiennent l'acide phénylsuccinique

1. B. 34, 4175.

2. B. 14, 428, 431.

3. A. 293, 348 (1896).

en évaporant plusieurs fois le phénylcyanopropionate de potassium avec un excès de lessive de potasse jusqu'à cessation de tout dégagement d'ammoniac.

Nous avons préparé cet acide par saponification du phénylsuccinate d'éthyle (1) au moyen de la potasse alcoolique (3 molécules de potasse par molécule de phénylsuccinate d'éthyle). Nous avons chauffé le tout pendant 5 heures au réfrigérant à reflux. Après avoir chassé l'alcool et ajouté de l'eau, la solution alcaline, additionnée d'acide chlorhydrique, libère l'acide phénylsuccinique.

Nous n'avons pu obtenir le diacide optiquement pur par cette méthode, même après plusieurs cristallisations; aussi avons-nous été obligés de le préparer par hydratation de son anhydride, qui se purifie plus facilement par cristallisation que le diacide. L'hydrolyse de l'anhydride s'effectue par chauffage avec de l'eau à l'ébullition pendant quelques minutes. L'acide phénylsuccinique ainsi préparé est alors très pur. Il fond à 168°.

2° Anhydride phénylsuccinique. $C^6H^5 - CH - CO$
 (Anhydride du phényl-2-butanedioïque-1-4) $\begin{array}{c} | \\ CH^2 - CO \end{array} \begin{array}{c} >O \\ CO \end{array}$

Wegscheider, Hecht (2) avaient déjà préparé ce composé par distillation de l'acide correspondant sous pression réduite. Nous avons employé cette méthode et nous avons distillé sous pression réduite l'acide phénylsuccinique préalablement séché dans l'étuve à 100° pendant quelques heures.

Nous avons essayé de préparer cet anhydride par simple chauffage de l'acide au-dessus de son point de fusion, mais, dans ces conditions, la déshydratation est presque toujours incomplète et l'on se trouve en présence d'un mélange

1. Cet éther nous a été fourni gracieusement par la Maison de Laire.

2. C. 1903 (2) 622 A. 219, 32 M. 24, 418.

d'anhydride et de diacide. D'autre part le chauffage prolongé donne lieu à la formation de résines et la purification du produit exige un plus grand nombre de cristallisations.

L'anhydride phénylsuccinique distille à 191° sous 10 mm. Il se prend en masse dans le ballon récepteur ; cristallisé dans l'éther sec il fond à 54°.

Nous avons également obtenu cet anhydride au cours d'un essai de préparation de l'amide phénylsuccinique.

3° Phénylsuccinate de méthyle. $C^6H^5-CH-COOCH^3$
(Phényl-2-butanedioate de méthyle-1-4) $\begin{array}{c} | \\ CH^2-COOCH^3 \end{array}$

Wegscheider, Hecht (1) ont déjà préparé cet éther par action de l'alcool méthylique absolu saturé d'acide chlorhydrique gazeux sec sur l'acide phénylsuccinique. Nous l'avons obtenu en chauffant l'acide optiquement pur préparé comme il a été dit avec de l'alcool méthylique absolu en présence d'acide sulfurique à 94 %.

Une molécule d'acide phénylsuccinique est chauffée au réfrigérant à reflux pendant 16 heures avec quatre fois la quantité théorique d'alcool absolu et 1/10 en poids d'acide sulfurique par rapport à l'acide.

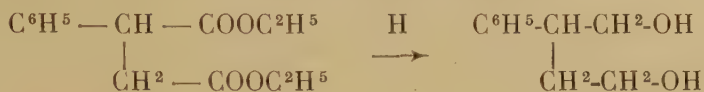
Après refroidissement on chasse l'alcool en excès, on ajoute de l'eau et l'on épuise à l'éther. La solution éthérée, lavée avec du carbonate de soude, puis avec de l'eau, est séchée sur du sulfate de sodium. On distille le solvant ; le résidu est constitué par du phénylsuccinate de méthyle cristallisé. Le rendement en produit brut est de 85 %. On le purifie soigneusement par cristallisation dans l'alcool méthylique. Il forme de belles paillettes brillantes fondant à 57°. Ce corps préparé ainsi est très pur. L'éther éthylique

1. M. 24, 423, 427.

correspondant est un liquide bouillant à 168° sous 12 mm. ; il n'a pas été obtenu optiquement pur.

4° Essais de réduction du phénylsuccinate d'éthyle par l'alcool et le sodium.

La réduction des éthers-sels précédents par le sodium et l'alcool d'après la méthode de Bouveault et Blanc devait nous conduire à la formation du glycol primaire :



Cependant nous n'avons pu isoler ce glycol quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés.

1° Par l'alcool éthylique et le sodium.

Dans un grand ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, contenant la substance à réduire et un poids d'alcool absolu égal à 10 fois le poids du sodium, on introduit rapidement en une seule fois le sodium (3 fois la quantité théorique) préalablement bien décapé. On attend que le dégagement d'hydrogène soit ralenti, et l'on chauffe au bain métallique à reflux, jusqu'à disparition du sodium. On ajoute, s'il y a lieu, de l'alcool à 95° pour achever la dissolution du métal.

Après refroidissement on ajoute de l'eau pour dissoudre l'éthylate, on chasse l'alcool et l'on épuise à l'éther. La solution étherée est lavée et séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther et on ne trouve que des traces de produits neutres dans le fond du ballon.

La solution alcaline est additionnée d'acide chlorhydrique. Cette opération donne lieu à la précipitation d'un produit qu'on essore et purifie. C'est de l'acide phénylsuccinique en quantité sensiblement correspondante à l'éther de départ.

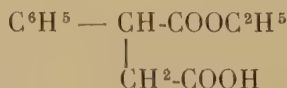
2° Par l'alcool amylique et le sodium.

Nous avons employé l'alcool amylique dans le but d'élever la température à laquelle a lieu la réduction, et par suite de favoriser cette dernière.

L'alcool amylique n'étant pas miscible à l'eau, il se forme deux couches que l'on traite séparément.

Nous ne sommes pas arrivés à isoler le glycol cherché. La presque totalité du diéther mis en réaction a été trouvé dans les produits acides à l'état d'acide phénylsuccinique.

5° **Phényl-3-butanoate d'éthyle-4-oïque-1.**



On sait que lorsque deux fonctions éthers-sels sont fixées sur une même molécule celle qui est portée par l'atome de carbone le plus substitué se saponifie plus difficilement que l'autre. Nous nous sommes basés sur ce principe pour préparer le phényl-3-butanoate d'éthyle-4-oïque-1.

Nous avons saponifié partiellement le phénylsuccinate d'éthyle avec la potasse alcoolique en quantité légèrement inférieure à celle qu'exige la théorie (molécule par molécule). Pour éviter une saponification éventuelle de l'autre fonction éther-sel nous avons d'abord laissé en contact le mélange à froid pendant trois jours. Puis nous avons chauffé 4 heures à la fin.

Après avoir chassé l'alcool, ajouté de l'eau et épuisé avec de l'éther, afin d'enlever la partie qui n'a pas été saponifiée, on décompose le sel alcalin par l'acide chlorhydrique. Après un nouvel épuisement à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium anhydre ; on distille l'éther et l'on obtient un résidu huileux qui représente les 65 % en poids de l'éther neutre de départ. Cette huile se solidifie après quelques jours ; par cristalli-

sation dans le benzène sec à chaud il donne un point de fusion de 70° environ. Par cristallisations répétées dans l'alcool méthylique son point de fusion s'élève peu à peu. Au bout de huit cristallisations dans l'alcool méthylique, le point de fusion est de 88°-89° et ne varie plus par de nouvelles cristallisations.

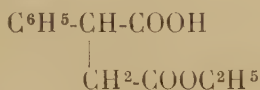
L'acide phénylsuccinique perd à la distillation même sous pression réduite une molécule d'eau et le monochlorure correspondant perd une molécule d'acide chlorhydrique pour donner l'anhydride. Pourtant nous avons pu distiller le phényl-3-butanoate d'éthyle-4-oïque-1, dans un vide de 5 mm. sans décomposition sensible. Nous verrons que la distillation de son homologue supérieur n'a pas été possible sans changement de constitution.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1930	Calculé pour C ¹² H ¹⁴ O ⁴	Trouvé
H ² O = 0 gr. 1071	H % = 6,35	H % = 6,21
CO ² = 0 gr. 4566	C % = 64,83	C % = 64,53

Propriétés. — Il se présente sous forme de petits cristaux blancs fondant à 88°-89° solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le carbonate de soude, difficilement dans l'eau et dans l'éther de pétrole. En chauffant cet éther-acide avec de l'eau à l'ébullition, il se saponifie très facilement.

6° Phényl-2-butanoate d'éthyle-4-oïque-1.



M. Blaise (1) a déjà constaté que lorsque la molécule de l'acide succinique est dissymétrique (acides succiniques

1. C. R. 126, 753 (1898)

monoalcoylés) les deux fonctions acides ont des propriétés différentes, le carboxyle tertiaire s'éthérifiant beaucoup plus lentement que le carboxyle primaire.

Nous avons préparé cet éther-acide en traitant à l'ébullition l'anhydride phénylsuccinique avec de l'alcool éthylique absolu en quantité supérieure de celle qu'exige la théorie, pendant une demi-heure. Par refroidissement (glace et sel) en ajoutant dans la solution de l'eau goutte à goutte on obtient le phényl-2-butanoate d'éthyle-4-o.que-1 en petits cristaux blancs ; on purifie par cristallisations répétées dans l'alcool méthylique.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1515	Calculé pour $C^{12}H^{14}O^4$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 0877	H % = 6,35	H % = 6,47
CO^2 = 0 gr. 3575	C % = 64,83	C % = 64, 4

Propriétés. — Cette substance cristallise en petits cristaux blancs fondant à 95°-96°, solubles dans l'alcool méthylique et éthylique, dans l'éther, et insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole.

7° Imide phénylsuccinique. $C^6H^5-CH-CO$ (Phényl-2-butanediolyimide-1-4) $\begin{array}{c} \text{CH}^2-CO \\ \text{>NH} \end{array}$

L'imide phénylsuccinique a déjà été obtenue par Wegscheider et Hecht (1) en distillant dans le vide le sel ammoniacal de l'acide phénylsuccinique. Les auteurs n'indiquent pas son point d'ébullition. L'imide phénylsuccinique bout à 205°-210° sous 10 mm. Le distillat se prend en masse par refroidissement ; après purification par cristallisations répétées dans l'acide acétique aqueux, elle donne des paillettes blanches fondant à 90°.

1. C. 1903 (2) 622. M. 24, 421.

Cette imide est très soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique cristallisable, et peu soluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

8° **Amide phénylsuccinique.** $C^6H^5-CH-CO-NH^2$
 (Phényl-2-butanediamide-1-4) $\begin{array}{c} | \\ CH^2-CO-NH^2 \end{array}$

Nous avons obtenu cette amide en traitant le dichlorure de l'acide phénylsuccinique par de l'ammoniac.

Pour obtenir le dichlorure nous avons eu recours à la technique de Anschutz (1). Cet auteur le prépare en faisant agir le pentachlorure de phosphore sur l'acide phénylsuccinique.

Nous avons opéré en mélangeant l'acide, séché préalablement avec soin dans l'étuve, avec la quantité nécessaire de pentachlorure de phosphore (2,5 molécules de PCl^5 par molécule d'acide). Le ballon contenant le mélange est surmonté d'un réfrigérant muni d'un tube à $CaCl^2$. La réaction se déclenche presque immédiatement et se continue à froid. Néanmoins pour finir la réaction on chauffe au bain-marie pendant quelque temps jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Le dichlorure est séparé de l'oxychlorure de phosphore par distillation fractionnée ; il distille à $150^\circ-151^\circ$ sous 12 mm.

Nous avons tenté d'obtenir ce chlorure par action de $SOCl^2$, mais au lieu d'isoler le dichlorure nous avons obtenu seulement de l'anhydride phénylsuccinique.

Si l'on verse par petites portions le dichlorure précédent dans un excès d'ammoniac aqueux (22° Baumé) convenablement refroidi, l'amide étant soluble dans l'eau ne précipite pas. Il faut chasser l'eau dans le vide et traiter ensuite le résidu solide par l'alcool éthylique absolu à chaud pour

1. A. 354, 128.

le séparer du chlorure d'ammonium. L'amide en solution alcoolique cristallise par refroidissement. Dans ces conditions le rendement est mauvais.

Nous avons cherché à améliorer ce rendement en utilisant la technique suivante : le chlorure est dissous dans l'éther absolu fortement refroidi (glace et sel) ; on fait passer dans la solution un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à saturation. Il se forme un précipité blanc que l'onessore et qu'on traite à chaud avec l'alcool absolu. Le rendement est meilleur que précédemment, mais il n'atteint encore que 40 %.

1° Analyse.

Subst. = 0 gr. 1430	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2N^2$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 0854	H % = 6,30	H % = 6,68
CO^2 = 0 gr. 3263	C % = 62,47	C % = 62,18

2° Dosage d'azote (microdosage Dumas).

Subst. = 4 mgr. 15	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2N^2$	Trouvé
P = 710 mm.	N % = 14,58	N % = 14,70
t = 17°		
V = 0 cm ³ 5424		

Propriétés. — L'amide est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans la plupart des autres solvants. Cette substance forme de petits cristaux blancs fondant à 209°-210° (bloc Maquenne).

CHAPITRE II

ABSORPTION DE L'ACIDE BENZYLsuccinique ET DE SES DÉRIVÉS

Pour mesurer l'absorption de ces substances, nous nous sommes placés dans les conditions décrites au chapitre précédent.

Nous donnons dans la figure 4, la courbe de l'acide benzylsuccinique (1), celle de son diéther (2) et enfin la courbe de mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique, (3) ; (nous avons vérifié que le mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique possède, en solution alcoolique, une absorption très voisine de celle du mélange d'éthylbenzène et de succinate d'éthyle).

La figure 5 contient la courbe de l'anhydride benzylsuccinique (1), celle du mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique (2) ; la figure 6 contient la courbe de la benzylsuccinimide (1), et celle du mélange d'éthylbenzène et de succinimide (2).

On peut constater que les courbes d'absorption des dérivés benzylsucciniques diffèrent encore sensiblement des courbes de chacun des mélanges.

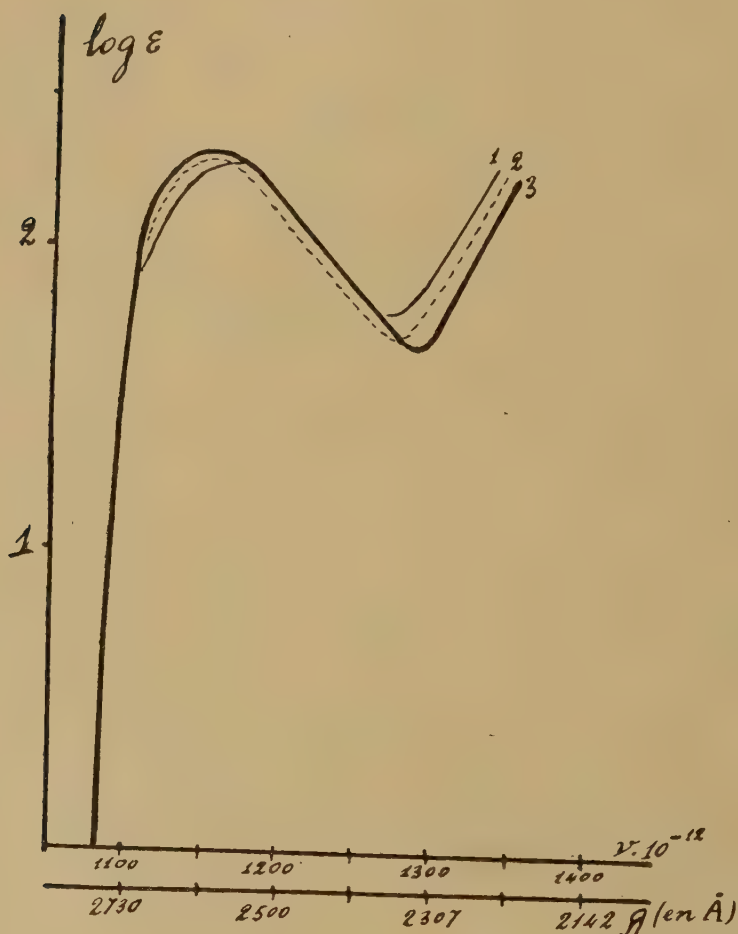


FIG. 4.

Au chapitre précédent nous avons souligné la différence d'absorption de l'acide phénylsuccinique et de son éther

neutre (voir page 22). Or, dans la série benzylsuccinique C^6H^5 - et les carboxyles étant plus éloignés sur la chaîne car-

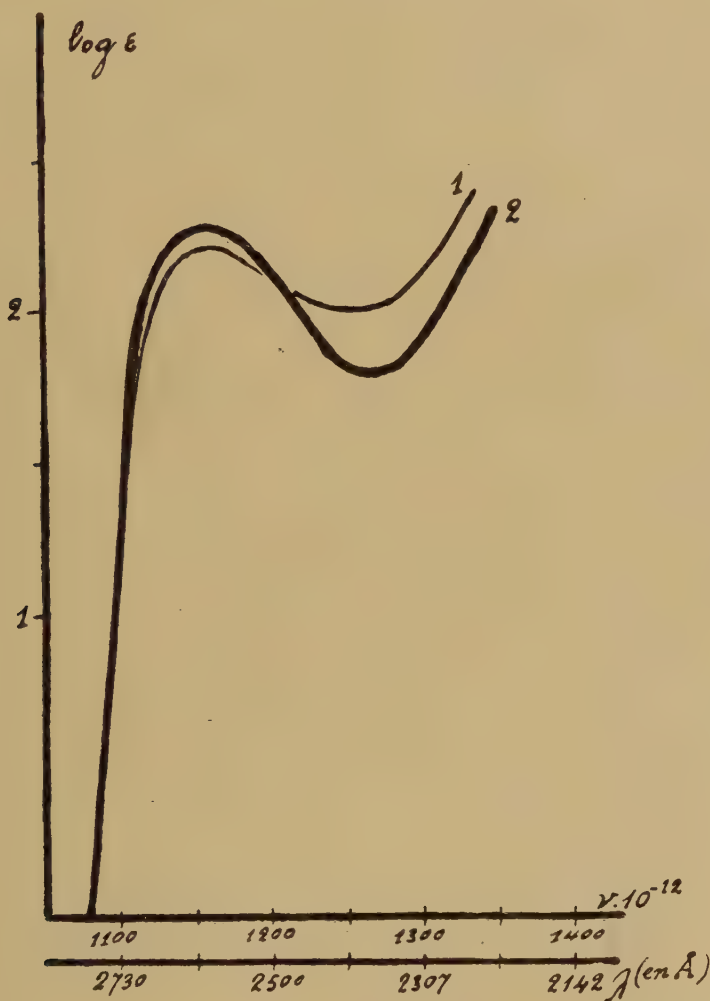


FIG. 5.

bonée leur influence mutuelle est devenue beaucoup plus faible en sorte que la variation d'absorption, quand on passe de l'acide à l'éther, est elle-même faible.

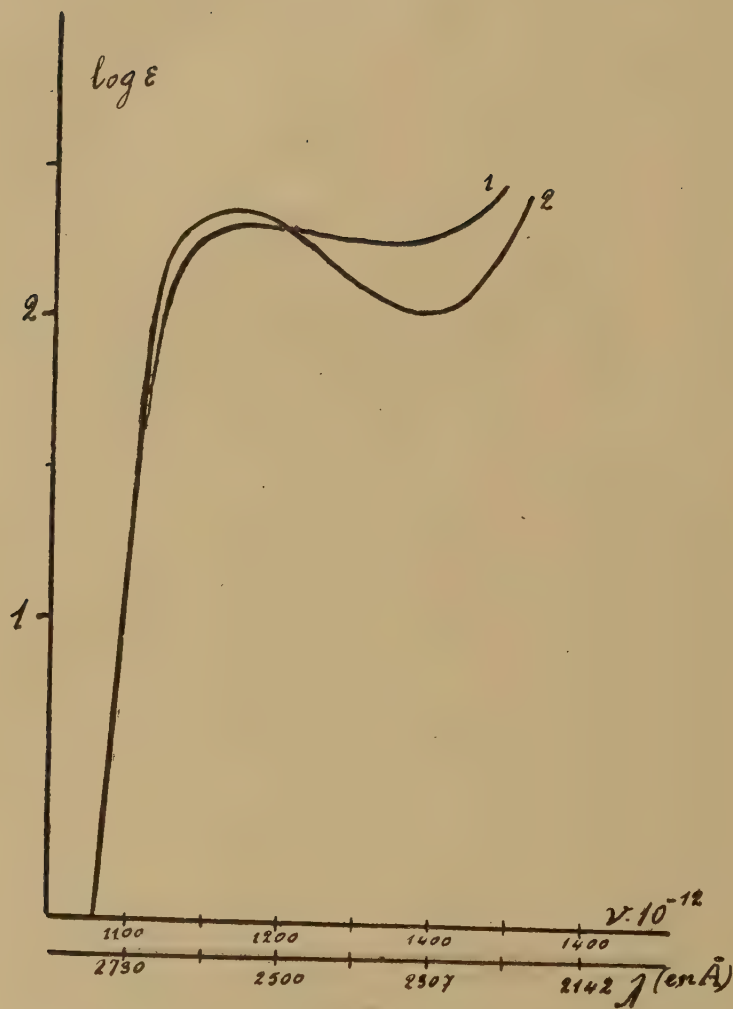


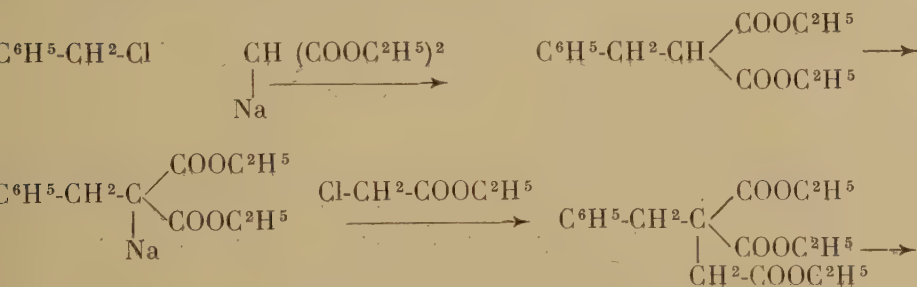
FIG. 6.

PRÉPARATION DE L'ACIDE BENZYLSUCCINIQUE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

1^o **Acide benzylsuccinique.** $C^6H^5-CH^2-CH-COOH$
 (Benzyl-2-butanedioïque-1-4) $\begin{array}{c} | \\ CH^2-COOH \end{array}$

Baeyer et Perkin (1) préparent cet acide en chauffant en tube scellé à 150° une solution alcoolique de diméthylate d'éthyle-2-3-butanedioate d'éthyle-1-4 $[CH(COOC^2H^5)^2-CH(COOC^2H^5)^2]$ avec du méthylate de sodium et du chlorure de benzyloxy. Il se forme un produit auquel ils attribuent la formule $C^6H^5-CH^2-C(COOC^2H^5)^2-CH(COOC^2H^5)^2$. Ce corps donne par saponification un acide huileux qui, chauffé, perd CO^2 et donne l'acide benzylsuccinique.

Fittig et Roders (2) l'obtiennent en condensant le chloracétate d'éthyle avec le benzylmalonate d'éthyle sodé et en saponifiant le produit obtenu. Ces différentes réactions peuvent être représentées par le schéma :



1. B. 17, 449.
 2. A. 256, 88.

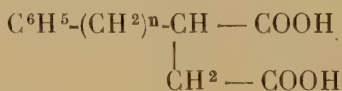


Ces auteurs n'ont pas isolé le benzyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.



Ils ont saponifié le produit brut de la réaction obtenant ainsi le benzyl-2-butanedioïque 1-4.

Comme nous avons employé la méthode précédente pour préparer tous les acides :



en remplaçant toutefois le chloracétate d'éthyle par le bromacétate, nous décrirons ici une fois pour toutes la technique employée.

Condensation. — Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brome, on prépare une solution d'éthylate de sodium en introduisant 23 gr. de sodium (1 at.-gr.) dans 12 fois son poids d'alcool éthylique absolu distillé sur sodium. On ajoute par petites quantités 160 gr. (1 mol.-gr.) de malonate d'éthyle. Après un chauffage à reflux d'une heure on verse goutte à goutte 126 gr. (1 mol.-gr.) de chlorure de benzyle en maintenant une température de 60°-65°. Un précipité blanc de chlorure de sodium se dépose au fond du ballon dont le contenu s'échauffe davantage. On termine la réaction en chauffant trois ou quatre heures jusqu'à ce qu'une goutte du liquide prélevée avec un tube effilé, ne bleuisse plus le papier de tournesol.

On chasse par distillation l'alcool. On laisse refroidir et

l'on ajoute dans le ballon une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le chlorure de sodium. Le contenu du ballon est épuisé à l'éther. La solution étherée lavée avec de l'eau est séchée sur du sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther ; le résidu est soumis ensuite à la distillation fractionnée sous pression réduite. On obtient le benzylmalonate d'éthyle liquide bouillant à 169° sous 12 mm.

Le rendement en benzylmalonate d'éthyle ne dépasse pas 60 %. Le dérivé sodé de ce corps, condensé avec l'éther bromacétique, donne le benzyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4. Nous avons isolé ce triéther en soumettant le produit de la condensation à la distillation fractionnée sous pression réduite. On recueille d'abord une faible quantité de benzylmalonate d'éthyle n'ayant pas réagi puis de 170° à 200° sous 11 mm. distille en quantité notable un mélange de benzylmalonate d'éthyle et de triéther. On rectifie cette fraction. A 200° sous 11 mm. distille le benzyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4. Le rendement est de 65 %.

En saponifiant ce corps au moyen de la potasse alcoolique (1,5 molécule-gr. de potasse par fonction éther-sel) nous avons obtenu le benzyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4. La décarboxylation de cet acide par la chaleur le transforme en acide benzylsuccinique.

Nous avons trouvé très commode d'effectuer cette décarboxylation par chauffage dans le vide. La fin de la réaction est indiquée par le manomètre ; celui-ci n'indique plus de variation de pression quand le dégagement de CO_2 est terminé. La seule précaution à prendre est d'opérer sur des corps exempts de matières minérales qui catalysent des réactions secondaires avec production de résines.

Nous avons aussi préparé l'acide benzylsuccinique en changeant l'ordre des réactions précédentes : en condensant d'abord le malonate d'éthyle sodé avec le bromacétate d'éthyle ; nous avons ainsi obtenu l'éther $\text{CH}(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2$ -

$\text{CH}^2\text{-COOC}^2\text{H}^5$ (1) et celui-ci est ensuite condensé avec le chlorure de benzyle.

Bien que ce procédé présentât l'avantage de nous fournir une matière première [l'éther $\text{CH}(\text{COOC}^2\text{H}^5)^2\text{-CH}^2\text{-COOC}^2\text{H}^5$] qui nous aurait servi pour les condensations dans les autres séries, nous avons été obligés de l'abandonner à cause du rendement : ce dernier est sensiblement inférieur à celui que l'on obtient en adoptant l'ordre indiqué par le schéma. Nous sommes arrivés à obtenir 60 % environ pour la première condensation et 65-70 % pour la seconde. M. Dolique (2) expose dans sa thèse que l'on peut augmenter le premier rendement jusqu'à 87 % en mettant en réaction 1 molécule-gr. de chlorure de benzyle et deux molécules-gr. de malonate d'éthyle. En effet en mettant 25-30 % de malonate d'éthyle en excès, nous avons obtenu un rendement de 70 %. L'acide benzylsuccinique est purifié par cristallisations successives dans l'alcool aqueux. Son point de fusion est de 161° .

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet de ce corps et de ses dérivés ainsi que des acides supérieurs et de leurs dérivés présentaient de petites bandes situées vers $2800 \text{ \AA}$ que l'on pouvait attribuer à la présence de traces d'un corps de constitution analogue mais contenant dans sa molécule une double liaison au voisinage du radical C^6H^5 -. Nous avons purifié toutes ces substances par hydrogénation.

L'hydrogénation a été effectuée par l'hydrogène gazeux en présence d'oxyde de platine d'après la méthode d'Adams (3).

On prépare le catalyseur par fusion oxydante du chlorure de platine commercial avec du nitrate de sodium. Le corps à hydrogéner est mis en solution dans de l'alcool à

1. Bischoff, *Kuhlberg*, B. 23, 634.

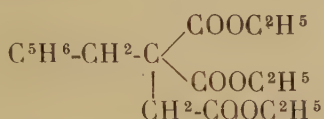
2. Thèse de M. Dolique, p. 21.

3. *Organic Syntheses*, vol. 8. p. 35.

95° contenant une faible quantité d'oxyde de platine. On agite mécaniquement dans un récipient communiquant avec un gazomètre gradué à hydrogène. Le gazomètre indique le volume d'hydrogène absorbé. L'opération est finie quand l'absorption cesse.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet des corps soumis à l'hydrogénation ne présentaient plus les petites bandes observées avant l'hydrogénation.

2° Benzyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.



Nous avons exposé précédemment de quelle façon nous avons obtenu ce corps. C'est un liquide dense bouillant à 200° sous 11 mm.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1451	Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{24}\text{O}^6$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 0980	H % = 7,14	H % = 7,55
CO^2 = 0 gr. 3396	C % = 64,29	C % = 63,78

Propriétés. — Il est incolore et inodore, miscible avec les solvants organiques usuels.

3° Anhydride benzylsuccinique. $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH-CO}$ (Anhydride du benzyl-2-butanedioïque-1-4) $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{array} >\text{O}$

Fittig, Roders (1) l'ont préparé par distillation sèche de l'acide benzylsuccinique. Nous l'avons obtenu de la même

1. A. 256, 90, 96.

façon après avoir séché soigneusement l'acide dans l'étuve à 100°. On peut l'obtenir aussi en distillant sous pression réduite l'acide benzyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4. Ces auteurs n'indiquent pas son point d'ébullition. Il distille à 197°-205° sous 10 mm. Il se prend en masse dans le ballon récepteur après refroidissement. Cristallisé dans l'éther sec il présente un point de fusion de 103°. Il s'hydrolyse en acide benzy succinique facilement par chauffage avec de l'eau à l'ébullition.

4° Benzy succinate de méthyle. $C^6H^5-CH^2-CH-COOCH^3$
(Benzyl-2-butanedioate de méthyle-1-4) $\begin{array}{c} | \\ CH^2-COOCH^3 \end{array}$

Le benzy succinate de méthyle n'a pas été encore signalé à notre connaissance. Nous l'avons préparé de la même façon que son homologue inférieur le phényl succinate de méthyle. Le benzy succinate de méthyle bout à 159° sous 7 mm.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1739	Calculé pour $C^{13}H^{16}O^4$	Trouvé
H ² O = 0 gr. 1090	H % = 6,78	H % = 7,01
CO ² = 0 gr. 4203	C % = 66	C % = 65,92

Propriétés. — C'est un liquide incolore et inodore, légèrement visqueux, insoluble dans l'eau et miscible aux solvants organiques usuels.

5° Imide benzy succinique. $C^2H^5-CH^2-CH-CO$
(Benzyl-2-butanediylimide-1-4) $\begin{array}{c} | \\ CH^2-CO \end{array} > NH$

Nous avons effectué la synthèse de ce composé de la façon suivante :

25 grammes d'acide benzylsuccinique ont été transformés en sel d'ammoniaque par l'action de l'ammoniaque aqueux (22° Baumé) sur l'acide. La solution est évaporée à sec en chauffant à douce température. On soumet le résidu solide à la distillation sous pression réduite. L'imide benzylsuccinique bout à 200°-205° sous 5 mm. Le distillat se prend en masse après quelques heures. On purifie par cristallisation dans l'acide acétique aqueux, on lave avec de l'eau les cristaux obtenus et finalement on recristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole. On obtient de petites paillettes blanches fondant à 97°-98°.

1° Analyse.

Subst. = 0 gr. 1722	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^2N$	Trouvé
CO^2 = 0 gr. 4431	C % = 69,81	C % = 70,18
H^2O = 0 gr. 095	H % = 5,86	H % = 6,17

2° Dosage d'azote (microdosage Dumas).

Subst. = 5mgr. 090	Calculé pour $C^{11}H^{11}O^2N$	Trouvé
P = 716 mm.		
t = 14°	N % = 7,40	N % = 7,51
V = 0 cm ³ 341		

Propriétés. — Solide fondant à 97°-98°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

6° Essais de préparation des éthers acides benzylsucciniques.

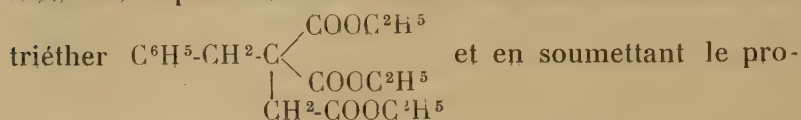
a) Nous avons essayé de préparer le

$$\begin{array}{c}
 C^6H^5-CH^2-CH-COOC^2H^5 \\
 | \\
 CH^2-COOH
 \end{array}$$

par saponification partielle de l'éther neutre, en suivant la méthode déjà décrite à propos de son homologue inférieur. Nous avons obtenu une huile épaisse ; la purification de

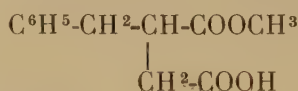
cette huile par cristallisation n'a pas été possible ; soumise à la distillation sous pression réduite (6 mm.) elle fournit un distillat composé d'anhydride phénylsuccinique.

b) Nous avons obtenu le même résultat que précédemment en saponifiant les deux fonctions éthers-sels du



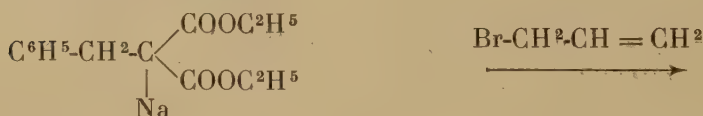
duit brut après décarboxylation à la distillation sous pression réduite ;

c) Nous avons tenté de préparer l'éther-acide



par la synthèse suivante :

1° Condensation du benzylmalonate d'éthyle sodé avec le bromure d'allyle



2° Saponification de l'éther allylbenzylmalonique



3° Transformation par chauffage de l'acide benzylallylmalonique en acide benzylallylacétique puis éthérification de ce dernier acide



L'oxydation du groupement $\text{—CH}=\text{CH}^2$ de ce dernier corps devait nous conduire à l'éther-acide. Nous avons

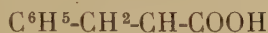
effectué cette oxydation par le KMnO^4 en solution aqueuse en faisant passer dans le mélange un courant de CO^2 pour empêcher l'alcalinité. Nous avons obtenu de l'acide benzylsuccinique qui a dû se former par saponification de l'éther-acide.

Nous avons alors essayé d'oxyder le $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH}^2\text{-CH-COOCH}^3$



par l'anhydride chromique enfin d'être toujours en milieu acide. Nous avons obtenu comme dans l'essai (a) une huile épaisse que nous n'avons pu purifier.

d) Nous avons aussi essayé de préparer l'éther-acide



par la méthode employée pour obtenir son homologue inférieur. En traitant l'anhydride benzylsuccinique par l'alcool éthylique on obtient une huile que l'on ne peut purifier ni par cristallisation ni par distillation sous pression réduite.

Tous les essais tentés pour préparer l'éther-acide



ont également échoué.

CHAPITRE III

ABSORPTION DE L'ACIDE PHÉNYLÉTHYLSUCCINIQUE ET DE SES DÉRIVÉS

Dans cette série l'acide et l'éther neutre ont aux erreurs d'expérience près la même absorption. Cela se conçoit aisément. Les chromophores C^6H^5- et les carboxyles sont séparés par trois atomes de carbone et leur influence mutuelle devient extrêmement faible au point que la courbe de chacun de ces dérivés se superpose pratiquement à la courbe du mélange.

Il en est de même en ce qui regarde l'anhydride et l'imide.

Nous donnons fig. 7 les courbes d'absorption de l'acide phényléthylsuccinique (1), de son éther méthylique (2) et celle d'un mélange équimoléculaire d'acide succinique et d'éthylbenzène (3).

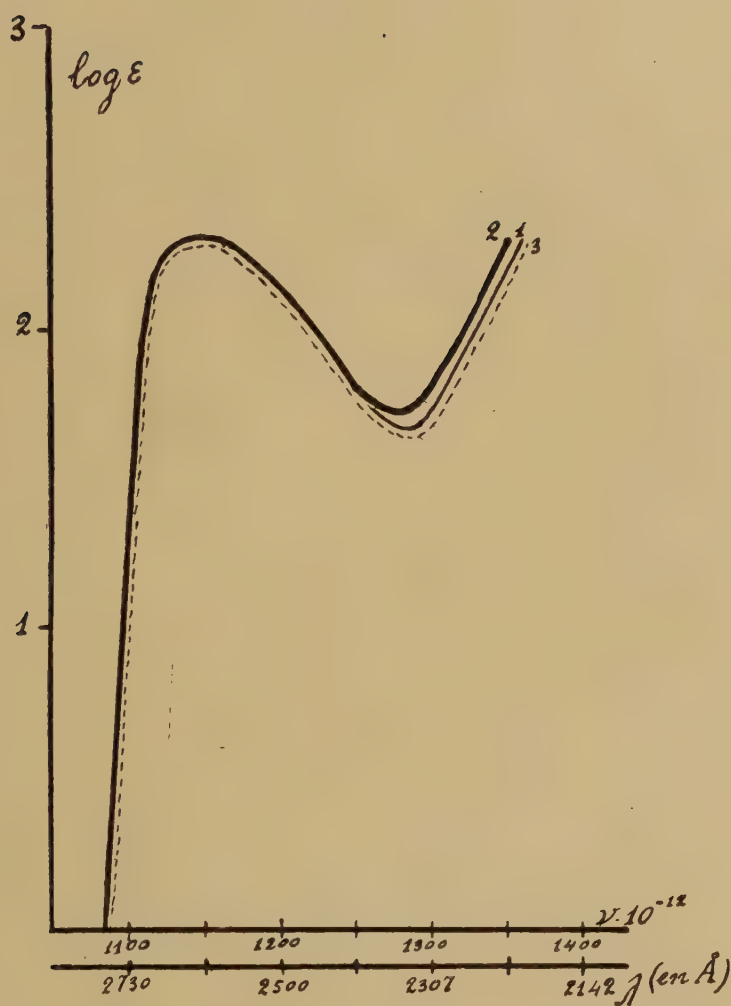


FIG. 7.

Dans la fig. 8 sont tracées les courbes d'absorption de l'anhydride phényléthylsuccinique (1) et de l'acide phényléthylsuccinique (2).

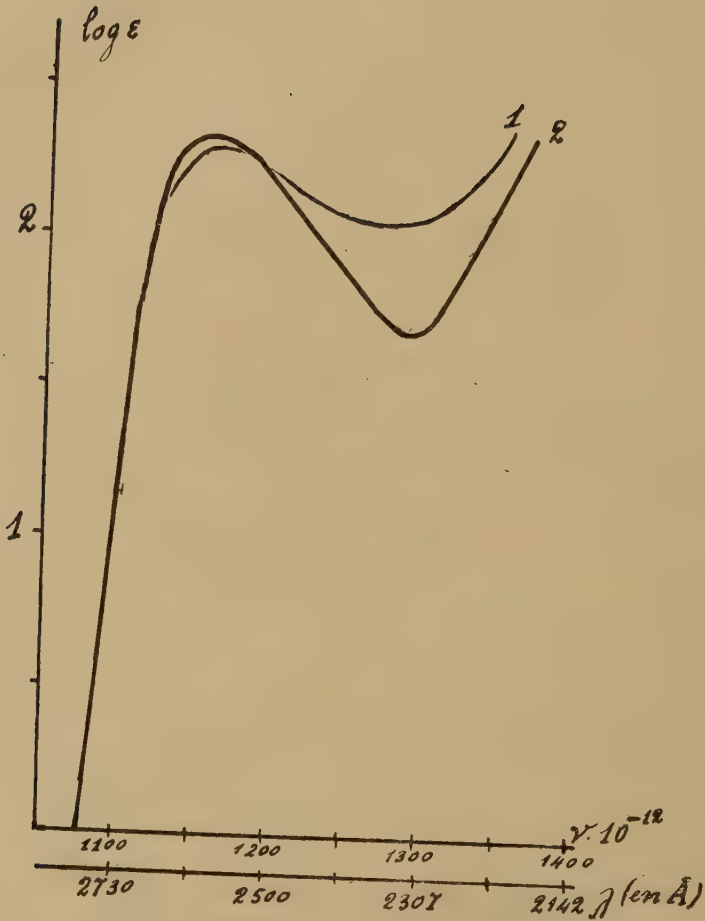


FIG. 8.

Enfin dans la figure 9 sont représentées les courbes de l'imide phényléthylsuccinique (1) et celle d'un mélange équimoléculaire de succinimide et d'éthylbenzène (2).

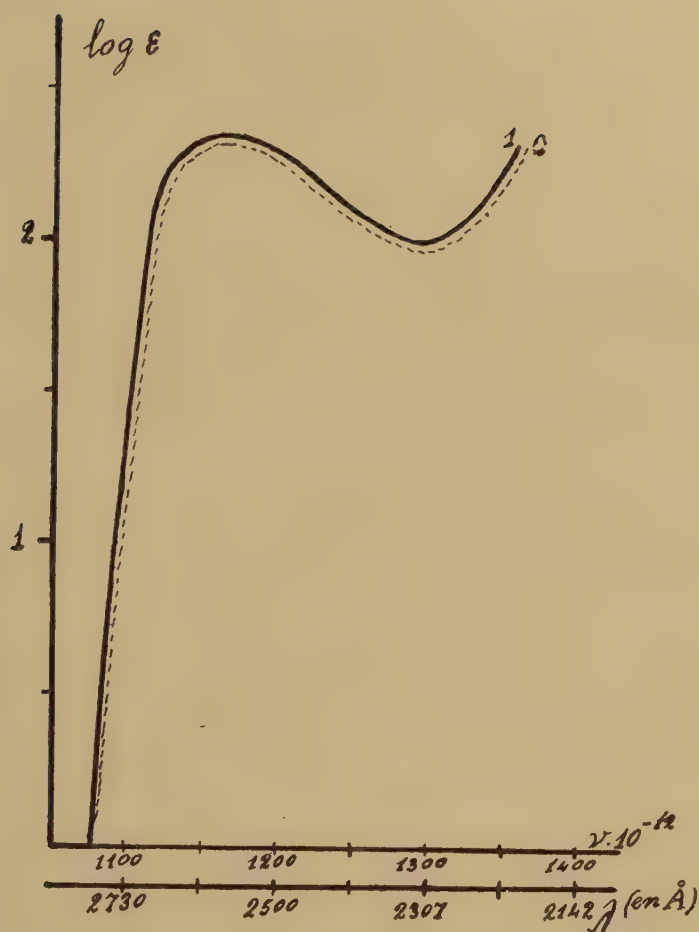
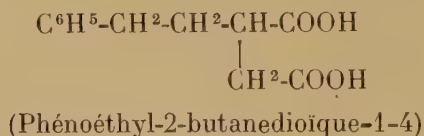


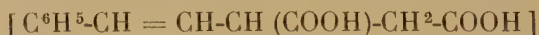
FIG. 9.

PRÉPARATION DE L'ACIDE PHÉNYLÉTHYLSUCCINIQUE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

1^o Acide phényléthylsuccinique.



Cet acide est signalé par Thiele et Meisenheimer (1). Ils le préparent par hydrogénation de l'acide styrylsuccinique,



au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, ou bien par action du cyanure de potassium sur le phénylpropylidènemalonate de méthyle,



et saponification du dinitrile.

Nous l'avons obtenu en nous plaçant exactement dans les mêmes conditions que pour son homologue inférieur.

1^o Préparation du phényléthylmalonate d'éthyle (2). On obtient ce composé par action du bromure de β -phényléthyle sur le malonate d'éthyle sodé. Le phényléthylmalonate d'éthyle est un liquide incolore bouillant à 186° sous 16 mm. Le bromure de β -phényléthyle a été préparé en

1. A. 306, 249, 257, 261.

2. Fischer Schmitz. B. 39. 2211

suivant la technique de Wolfsleben (1). Elle consiste à faire agir le tribromure de phosphore sur le phényléthanol. Ce bromure bout à 100 sous 18 mm.

Le rendement en phényléthylmalonate d'éthyle est le même que celui que l'on obtient lors de la préparation de son homologue inférieur. Le composé disubstitué se forme en quantité importante.

2^o Obtention du phénoéthyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4. On obtient ce corps en condensant le dérivé sodé du phényléthylmalonate d'éthyle avec le bromacétate d'éthyle. Ce triéther bout à 213° sous 13 mm. Le rendement est de 65-70 %.

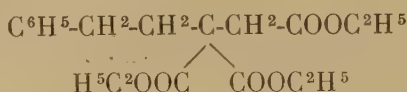
Nous avons saponifié le triéther de la même façon que son homologue inférieur et nous avons obtenu le triacide correspondant. Ce dernier reste longtemps huileux et ne se solidifie qu'après quelques jours. On peut accélérer sa solidification en le mettant dans un dessicateur à SO^4H^2 et en maintenant le vide pendant quelque temps. Ce retard à la solidification est dû probablement à la présence de traces de solvants retenus par le triacide.

Ce corps, chauffé, fond avec dégagement de CO^2 et se transforme en acide phényléthylsuccinique. Il est soluble dans l'eau chaude, l'éther, et insoluble dans l'éther de pétrole. Cristallisé dans l'alcool aqueux il donne de petits cristaux blancs fondant à 136°.

Cet acide ainsi que ses dérivés présentaient à l'examen spectrographique les petites bandes dues à la présence du dérivé non saturé dont nous avons parlé à propos de l'acide benzylsuccinique. Nous l'avons soumis pendant plusieurs heures à l'action de l'hydrogène en présence d'oxyde de platine, et nous avons ensuite préparé à nouveau ses dérivés. Les produits obtenus de cette façon ne présentaient plus dans l'ultraviolet les petites bandes appartenant aux dérivés du styrolène.

1. C.-R. 138, p. 1049.

2° Phénoéthyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.



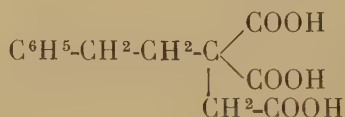
Ce corps obtenu comme nous l'avons exposé précédemment bout à 213° sous 13 mm.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1442	Calculé pour C ¹⁹ H ²⁶ O ⁶	Trouvé
H ² O = 0 gr. 1012	H % = 7,48	H % = 7,85
CO ² = 0 gr. 3430	C % = 65,10	C % = 64,87

Propriétés. — C'est un liquide visqueux incolore et inodore, soluble dans les solvants organiques usuels.

3° Phénoéthyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4.



On obtient ce triacide par saponification du triéther correspondant au moyen de la potasse alcoolique (1,5 mol.-gr. de potasse par fonction éther-sel).

Nous avons chauffé 18 heures au réfrigérant à reflux. Après avoir chassé l'alcool et ajouté de l'eau, la solution alcaline est additionnée d'acide chlorhydrique en excès. Il nous est arrivé de ne pas avoir décomposé complètement le sel alcalin du triacide bien que le milieu soit acide au rouge congo. Cet acide étant très soluble dans l'eau ne précipite pas. Il faut épuiser la solution acide à l'éther et soumettre la solution étherée aux traitements habituels. Le

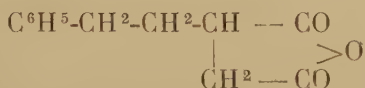
triacide ainsi obtenu reste huileux pendant quelques jours ; puis il se solidifie. On cristallise dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 2051	Calculé pour $C^{13}H^{14}O^6$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 1001	H % = 5,30	H % = 5,45
CO^2 = 0 gr. 4376	C % = 58,25	C % = 58,19

Propriétés. — Solide fondant vers 165° (Bloc Maquenne) avec dégagement de CO^2 et formation de l'acide phényléthylsuccinique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, difficilement dans l'éther de pétrole et le benzène.

4^e Anhydride phényléthylsuccinique.



(Anhydride du phénoéthyl-2-butanedioïque-1-4)

Nous l'avons préparé en déshydratant l'acide phényléthylsuccinique par distillation sèche dans le vide. Il se forme également en distillant dans les mêmes conditions l'acide phénoéthyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4. Il distille à 188° sous 2 mm. Le distillat se prend en masse dans le ballon récepteur. Dissous dans l'éther-éther de pétrole, il cristallise en petits cristaux blancs. Le rendement est presque théorique.

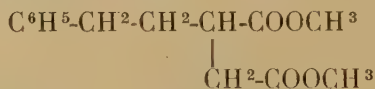
Analyse.

Subst. = 0 gr. 1588	Calculé pour $C^{12}H^{12}O^3$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 0886	H % = 5,92	H % = 6,24
CO^2 = 0 gr. 4107	C % = 70,56	C % = 70,54

Propriétés. — Cristaux blancs fondant à 58° , insolubles

dans l'eau froide, solubles dans l'alcool, l'éther et insolubles dans l'éther de pétrole. En le chauffant avec de l'eau à l'ébullition il s'hydrate et se transforme en acide phényléthylsuccinique. *Cependant cette hydratation paraît moins aisée* que celle de l'anhydride phénylsuccinique et benzylsuccinique.

5° Phényléthylsuccinate de méthyle.



(Phénoéthyl-2-butanedioate de méthyle-1-4)

Nous avons obtenu ce corps en éthérifiant l'acide phényléthylsuccinique par l'alcool méthylique absolu en présence d'acide sulfurique.

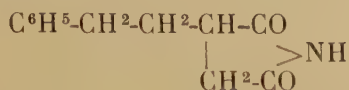
20 gr. d'acide, 30 gr. d'alcool méthylique absolu et 2 gr. d'acide sulfurique (à 94 %) sont chauffés pendant 16 heures. Après avoir chassé l'alcool méthylique en excès et ajouté de l'eau, on épuise à l'éther ; la solution éthérée est lavée avec du carbonate de soude (solution 10 %) puis avec de l'eau. On sèche sur du sulfate de sodium et l'on distille le solvant ; on obtient ainsi 18 gr. de phényléthylsuccinate de méthyle. Celui-ci est purifié par distillation sous pression réduite.

Analyse.

Subst. =	Calculé pour	Trouvé
0 gr. 1559	$\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^4$	
H^2O = 0 gr. 1086	H % = 7,25	H % = 7,79
CO^2 = 0 gr. 3839	C % = 67,16	C % = 67,16

Propriétés. — Liquide visqueux bouillant à 160° sous 5 mm. Il est incolore et inodore, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques usuels.

6° Imide phényléthylsuccinique.



(Phénoéthyl-2-butanedioylimide-1-4)

Nous avons préparé cette imide par distillation sèche du sel ammoniacal de l'acide dans le vide. Le mode opératoire est exposé dans la préparation de l'imide benzylsuccinique. On recueille la fraction qui distille à 207°-210° sous 5 mm. L'imide se prend en masse dans le ballon récepteur après refroidissement ; elle est purifiée soigneusement par cristallisations successives dans un mélange d'éther-éther de pétrole.

1° Analyse.

Subst. = 0 gr. 1529	Calculé pour C ¹² H ¹³ O ² N	Trouvé
H ² O = 0 gr. 0883	H % = 6,45	H % = 6,46
CO ² = 0 gr. 3963	C % = 70,90	C % = 70,69

2° Dosage d'azote (microdosage Dumas).

Subst. = 4 mgr. 12		
V = 0 cm ³ 2724	Calculé pour C ¹² H ¹³ O ² N	Trouvé
P = 716 mm.	N % = 6,9	N % = 7,50
t° = 14°		

Propriétés. — Petites paillettes blanches fondant à 78°, solubles dans l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle et insolubles dans l'éther de pétrole.

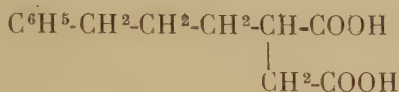
CHAPITRE IV

ABSORPTION DE L'ACIDE PHÉNYLPROPYL- SUCCINIQUE ET DE SES DÉRIVÉS

Les courbes d'absorption des composés de cette série étant aux erreurs d'expérience près identiques à celles des substances de la série précédente, nous ne jugeons pas utile de les donner. Il en sera de même en ce qui concerne l'acide phénylbutylsuccinique et son éther, anhydride, imide correspondant.

PRÉPARATION DE L'ACIDE PHÉNYLPROPYLSUCCINIQUE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

1^o Acide phénylpropylsuccinique.



(Phénopropyl-2-butanedioïque-1-4)

Cet acide n'est pas signalé dans la littérature. Nous l'avons obtenu en condensant tout d'abord comme ses homologues inférieurs le malonate d'éthyle sodé et le bromure de γ -phénylpropyle. Le phénylpropylmalonate d'éthyle ainsi obtenu est ensuite condensé avec le bromacétate d'éthyle. Cette deuxième condensation nous conduit à l'éther phénopropyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4, dont la saponification fournit le triacide correspondant, lequel chauffé perd CO^2 en donnant l'acide phényléthylsuccinique.

Le bromure de γ -phénylpropyle a été préparé par l'action du tribromure de phosphore sur le phénylpropanol. C'est un liquide (1) bouillant à 119° sous 17 mm.

Le phénylpropylmalonate d'éthyle (2) résultant de la première condensation bout à 178° sous 5 mm. Cette opération donne lieu à la formation du produit disubstitué en quantité aussi importante que la condensation du malonate

1. Rupe et Bergin B. 43, 177.

2. B. 45, 386.

d'éthyle et du bromure de β -phényléthyle. Le rendement est légèrement inférieur.

La suite des opérations pour obtenir l'acide phénylpropylsuccinique est identique à celle qui a été exposée au chapitre précédent pour effectuer la synthèse de son homologue inférieur.

Ici encore nous n'avons pu obtenir directement l'acide optiquement pur. Nous l'avons hydrogéné de la même façon que son homologue inférieur, puis transformé en anhydride ; après une purification rigoureuse de ce dernier nous l'avons hydrolysé.

L'acide phénylpropylsuccinique ainsi purifié fond à 111°.

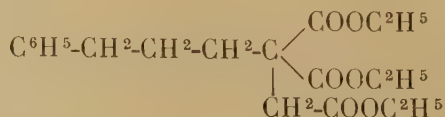
Analyse.

Subst. = 0 gr. 1494	Calculé pour $C^{13}H^{16}O^4$	Trouvé
CO ² = 0 gr. 3631	C % = 66,06	C % = 66,29
H ² O = 0 gr. 0930	H % = 6,83	H % = 6,96

Propriétés. — L'acide phénylpropylsuccinique est soluble dans l'eau à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole.

Au cours de cette préparation nous avons isolé quelques composés qui n'avaient pas encore été décrits.

2° Phénopropyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butane-dioate d'éthyle-1-4.



On obtient ce corps par condensation du phénylpropylmalonate d'éthyle sodé et du bromacétate d'éthyle.

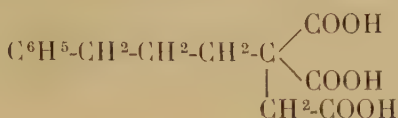
Analyse.

Subst. = 0 gr. 1615	Calculé pour $C^{20}H^{26}O^6$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 1167	H % = 7,75	H % = 8,08
CO^2 = 0 gr. 3890	C % = 65,89	C % = 65,70

Propriétés. — C'est un liquide visqueux, incolore et inodore. Il est insoluble dans l'eau et miscible aux solvants organiques habituels.

Il bout à 217°-218° sous 9 mm.

3° Phénopropyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4.



Il est obtenu par saponification du triéther précédent au moyen de la potasse alcoolique (1,5 molécules de potasse par fonction éther-sel) en chauffant pendant 18 heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant. La solution alcaline additionnée d'acide chlorhydrique ne précipite pas l'acide, celui-ci étant très soluble dans l'eau. Extrait à l'éther il reste longtemps huileux. On peut accélérer sa solidification de la même façon que dans le cas du phénoéthyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4.

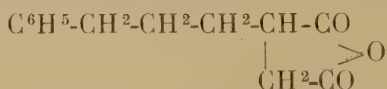
Cet acide se trouve mélangé avec un peu d'acide phénylpropylsuccinique qui se forme par décarboxylation partielle au cours de la saponification du triéther, ce qui rend sa purification un peu laborieuse. On effectue cette purification par cristallisations répétées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1672	Calculé pour $C^{14}H^{16}O^6$	Trouvé
HO = 0 gr. 0923	C % = 59,97	C % = 60,48
CO = 0 gr. 3708	H % = 5,75	H % = 6,17

Propriétés. — C'est un solide qui fond vers 140° (Bloc Maquenne) en se transformant en acide phénylpropylsuccinique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et difficilement dans l'éther de pétrole.

4° Anhydride phénylpropylsuccinique.



(Anhydride du phénopropyl-2-butanedioïque-1-4)

En distillant 20 gr. d'acide phénylpropylsuccinique sec dans le vide nous avons obtenu 17 gr. d'anhydride, soit un rendement presque théorique. On peut obtenir aussi cet anhydride en distillant dans les mêmes conditions le phénopropyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4. Cette déshydratation semble plus aisée que celle de son homologue inférieur. On peut attribuer ce phénomène à l'éloignement du groupement phényle. Par contre l'hydratation de cet anhydride en acide phénylpropylsuccinique devient plus difficile que pour les homologues inférieurs.

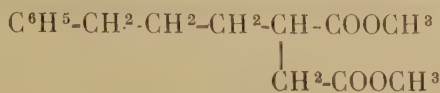
L'anhydride phénylpropylsuccinique bout à 196° sous 3 mm. Il se solidifie dans le ballon récepteur par refroidissement.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1511	Calculé pour C ¹³ H ¹⁴ O ³	Trouvé
H ² O = 0 gr. 0899	H % = 6,47	H % = 6,65
CO ² = 0 gr. 3965	C % = 71,52	C % = 71,57

Propriétés. — Petits cristaux blancs fondant à 64°, solubles dans l'alcool, l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole.

5° Phénylpropylsuccinate de méthyle.



(Phénopropyl-2-butanedioate de méthyle-1-4)

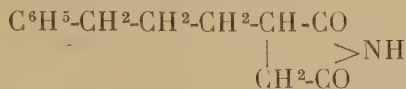
Nous l'avons obtenu en éthérifiant l'acide phénylpropylsuccinique par l'alcool méthylique. Le mode opératoire est le même que celui employé par les homologues inférieurs. Il bout à 168° sous 4 mm.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1536	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁰ O ⁴	Trouvé
H ² O = 0 gr. 1107	H % = 7,63	H % = 8,06
CO ² = 0 gr. 3841	C % = 68,14	C % = 68,37

Propriétés. — Liquide visqueux bouillant à 168° sous 4 mm. Il est incolore et inodore, insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques usuels.

6° Imide phénylpropylsuccinique.



(Phénopropyl-2-butanedioylimide-1-4)

Nous avons préparé cette imide en suivant la technique déjà décrite pour les homologues inférieurs. L'imide distille de 225°-230° sous 5 mm.

Dans une seconde opération en distillant le sel ammoniacal de l'acide sous une très basse pression, nous avons obtenu un produit qui, cristallisé, présentait un point de fusion d'environ 50°-51°. L'analyse de ce composé nous a montré qu'il était en réalité formé d'un mélange d'anhydride et d'imide. Pour séparer l'anhydride de l'imide nous avons employé la technique suivante :

Le produit est traité à chaud par une solution de carbonate de soude à 10 %. On chauffe à douce température jusqu'à dissolution complète de la substance. On laisse refroidir. L'anhydride s'hydrolyse en acide phénylpropylsuccinique, dont le sel alcalin reste en solution. L'imide s'hydrolysant moins facilement précipite à l'état cristallisé. Elle est essorée et lavée plusieurs fois sur le filtre avec de l'eau distillée. On peut au besoin répéter ce traitement au carbonate de soude.

L'imide ainsi obtenue est cristallisée dans un mélange d'éther-éther de pétrole.

1^o Analyse.

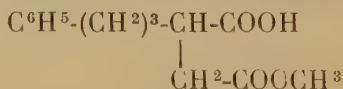
Subst. = 0 gr. 1674	Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ O ² N	Trouvé
H ² O = 0 gr. 1085	H % = 6,96	H % = 7,25
CO ² = 0 gr. 4440	C % = 71,85	C % = 72,35

2^o Dosage d'azote (Microdosage Dumas).

Subst. = 4 mgr. 550		
V = 0 cm ³ . 2651	Calculé pour C ¹³ H ¹⁵ O ² N	Trouvé
P = 718 mm.	N % = 6,45	N % = 6,48
t = 17 ^o		

Propriétés. — Petites paillettes blanches fondant à 80°, facilement solubles dans l'alcool, l'éther, insolubles dans l'eau et dans l'éther de pétrole.

7^o Essai de préparation de l'éther-acide.

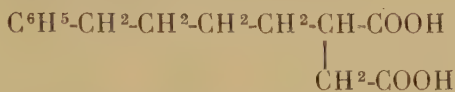


Par action de l'alcool méthylique sur l'anhydride phénylpropylsuccinique, nous avons obtenu un liquide visqueux qui, soumis à la distillation, fournit un mélange d'anhydride et d'éther-acide.

CHAPITRE V

PRÉPARATION DE L'ACIDE PHÉNYLBUTYLSUCCINIQUE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS

1^o Acide phénylbutylsuccinique.



(Phénobutyl-2-butanedioïque-1-4)

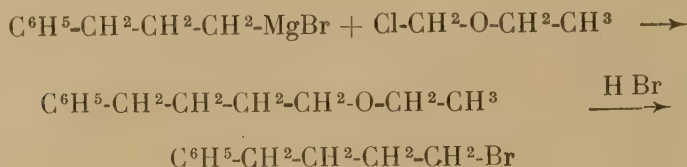
Nous avons obtenu ce corps en condensant le malonate d'éthyle sodé et le bromure de phénylbutyle. Il se forme le phénylbutylmalonate d'éthyle (1), puis ce dernier après sodation est traité par le bromacétate d'éthyle et l'on obtient le phénobutyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4. La saponification de ce triéther nous a conduit au triacide correspondant et celui-ci à l'acide phénylbutylsuccinique exactement comme dans les cas précédents.

Pour obtenir le bromo 1-phényl-4-butane, nous avons employé la méthode décrite par V. Braun (2) et qui consiste à condenser le magnésien du bromo-1-phényl-3-propane avec l'oxyde d'éthyle et de méthyle chloré, puis à transfor-

1. B. 45, 390.

2. B. 45, 2171.

mer l'éther oxyde ainsi obtenu en le bromure cherché par action de HBr,



La condensation avec le magnésien donne environ 40 % d'éther oxyde, et l'action de HBr (on chauffe deux heures en autoclave l'éther oxyde avec une solution acétique saturée de HBr exempt de brome) donne le bromure avec des rendements sensiblement quantitatifs.

Les condensations effectuées ensuite avec le malonate d'éthyle et avec le bromacétate d'éthyle donne le phénylbutylmalonate d'éthyle (1) liquide bouillant à 180° sous 5 mm. et le phénobutyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate-d'éthyle-1-4 dont nous donnerons la description plus bas. La formation du dérivé disubstitué se produit en proportion aussi importante que dans les séries précédentes. Les rendements en dérivé monoalcoylé sont également les mêmes.

L'acide phénylbutylsuccinique obtenu par saponification du phénobutyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4 et décarboxylation du triacide résultant, est purifié par cristallisations successives dans l'alcool aqueux.

Cet acide ainsi que ses dérivés présentaient à l'examen spectrographique de petites bandes, bien que nous ayons attaché à leur purification un soin particulier. Nous avons préparé l'acide à nouveau et nous l'avons soumis à l'action de l'hydrogène de la même façon et pour la même raison que les acides homologues inférieurs. A partir d'un tel acide nous avons préparé à nouveau ses dérivés. L'acide et ses dérivés sont alors obtenus purs.

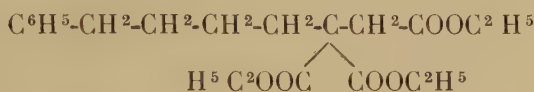
1. B. 45, 390.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1429	Calculé pour $C^{14}H^{18}O^4$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 0936	H % = 7,26	H % = 7,33
CO^3 = 0 gr. 3532	C % = 67,20	C % = 67,40

Propriétés. — Petits cristaux blancs fondant à 133° solubles dans l'alcool, l'éther, l'eau chaude, difficilement solubles dans l'éther de pétrole et le benzène. Par distillation sèche il forme l'anhydride phénylbutylsuccinique.

2° Phénobutyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.



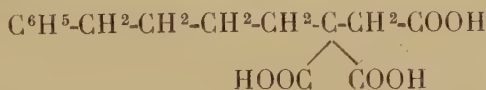
Ce corps résulte de la condensation du phénylbutyl-malonate d'éthyle sodé et du bromacétate d'éthyle. Il bout à 201°-202° sous 1 mm. (1)

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1575	Calculé pour $C^{21}H^{30}O^6$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 1152	H % = 7,95	H % = 8,16
CO^2 = 0 gr. 3849	C % = 66,67	C % = 66,64

Propriétés. — Liquide visqueux, incolore et inodore non miscible à l'eau et miscible aux solvants organiques usuels.

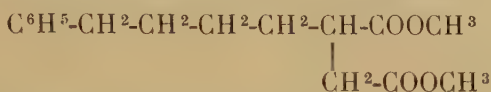
3° Phénobutyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4.



1. Pour les distillations sous une basse pression nous avons employé avec succès la pompe à mercure de M. H. Vigreux, que nous remercions pour tous les appareils qu'il a faits à notre intention.

est soluble dans l'alcool, l'éther, difficilement soluble dans l'éther de pétrole. Il s'hydrate par chauffage à l'ébullition avec de l'eau et il forme l'acide correspondant. Cette hydrolyse paraît encore moins aisée que celle de son homologue inférieur.

4^o Phénylbutylsuccinate de méthyle.



(Phénobutyl-2-butanedioate de méthyle-1-4)

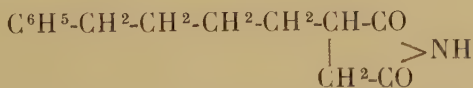
Nous l'avons obtenu en éthérifiant l'acide phénylbutylsuccinique par l'alcool méthylique en présence d'acide sulfurique. Le mode opératoire est le même que celui employé pour les homologues inférieurs. Il bout à 183° sous 5 mm.

Analyse.

Subst. = 0 gr. 1498	Calculé pour C ¹⁶ H ²² O ⁴	Trouvé
H ² O = 0 gr. 1099	H % = 7,97	H % = 8,21
CO ² = 0 gr. 3795	C % = 69,02	C % = 69,09

Propriétés. — C'est un liquide visqueux miscible aux solvants organiques habituels. Il est incolore et inodore.

5^o Imide phénylbutylsuccinique.



(Phénobutyl-2-butanediylimide-1-4)

Nous avons obtenu cette imide par distillation sèche du sel ammoniacal de l'acide. On recueille la fraction 240°-245°.

sous une faible pression. Ce corps, cristallisé dans un mélange d'éther et de ligroïne, présentait un point de fusion de 70°-71° et son analyse donna un taux d'azote trop faible. Nous avons supposé la présence de l'anhydride phénylbuthylsuccinique, comme dans le cas de la préparation de l'imide phénylpropylsuccinique, et nous avons suivi la même technique pour éliminer l'anhydride. Le point de fusion monta après cristallisation à 86°.

1° Analyse.

Subst. = 0 gr. 1463	Calculé pour $C^{14}H^{17}O^2N$	Trouvé
H^2O = 0 gr. 0996	H % = 7,41	H % = 7,61
CO^2 = 0 gr. 3915	C % = 72,68	C % = 72,98

2° Dosage d'azote (Microdosage Dumas).

Subst. = 4 mgr. 260		
V = 0 cm ³ . 2283	Calculé pour $C^{14}H^{17}O^2N$	Trouvé
P = 718 mm.		
t = 18°	N % = 6,06 %	N % = 5,94

Propriétés. — Fines aiguilles fondant à 86°. L'imide est soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

CHAPITRE · VI

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ CHIMIQUE

Nous avons vu que dans toutes les séries de produits ici étudiés et qui peuvent être représentés par la formule $C^6H^5-(CH^2)^n-R$, l'absorption ne varie quand on passe d'un terme au terme précédent que pour les trois premiers termes (pour lesquels n est égal à zéro, un et deux). Tous les homologues ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption que les termes pour lesquels n est égal à deux.

De plus, on a constaté que l'absorption des composés pour lesquels n est égal ou supérieur à deux est très voisine, sinon identique à celle d'un mélange équimoléculaire d'éthylbenzène et d'une molécule $R.H$ contenant les mêmes chromophores que R .

Nous donnons les courbes d'absorption des trois premiers termes de chaque série afin de mettre en évidence comment varie l'absorption de ces composés lorsque n prend successivement les valeurs : zéro, un, deux. Nous avons représenté dans la figure 10 les courbes des acides : phénylsuccinique (1), benzylsuccinique (2), phényléthylsuccinique (3) et la courbe du mélange d'éthylbenzène et d'acide succinique (4) ; dans la figure 11 les éthers neutres : phényl (1), benzyl (2), et phényléthylsuccinique (3) ; dans la figure 12 les anhydrides : phényl (1), benzyl (2), phényléthylsuc-

cinique (3) ; enfin dans la figure 13 sont tracées les courbes des imides phényl (1), benzyl (2), phényléthylsuccinique (3).

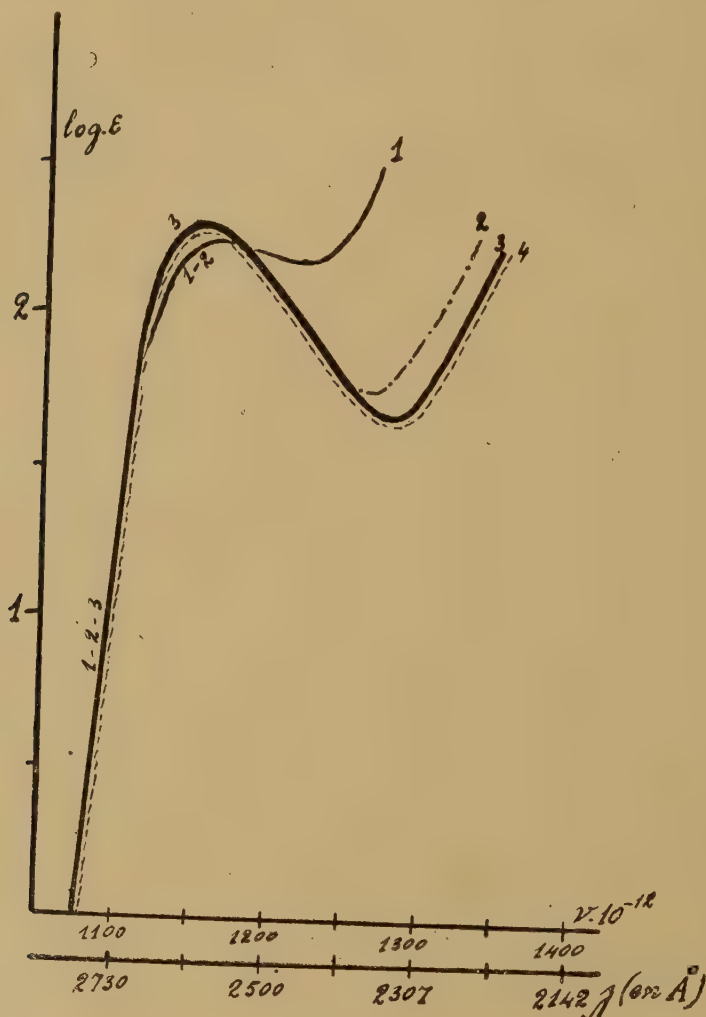


FIG. 10.

On peut voir que la différence d'absorption, très importante pour les deux premiers termes, est déjà beaucoup plus faible pour le deuxième et le troisième terme.

Ces variations dans les propriétés optiques sont dues aux modifications de l'influence mutuelle qui s'exerce entre le radical aromatique et les autres chromophores lorsque change

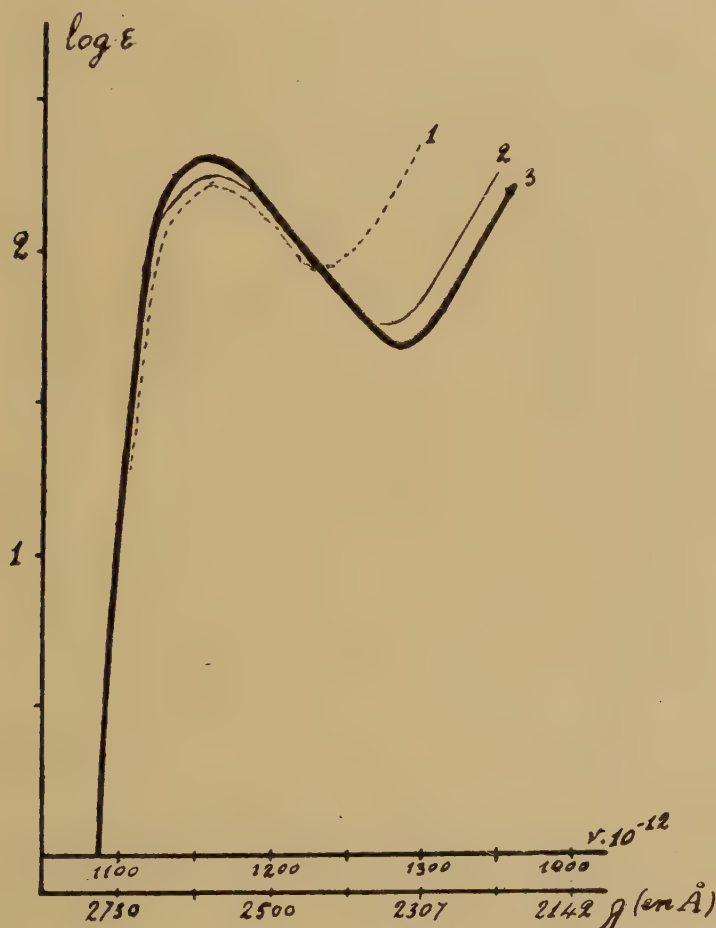


FIG. 11.

la distance qui sépare C^6H^5 - et R sur la chaîne carbonée.

Or, et pour les mêmes causes, à ces variations dans l'absorption de ces molécules correspondent des différences dans leurs caractères fonctionnels.

Comme pour l'absorption on doit donc constater des modifications importantes dans les propriétés chimiques quand on passe de l'acide phénylsuccinique (ou de ses

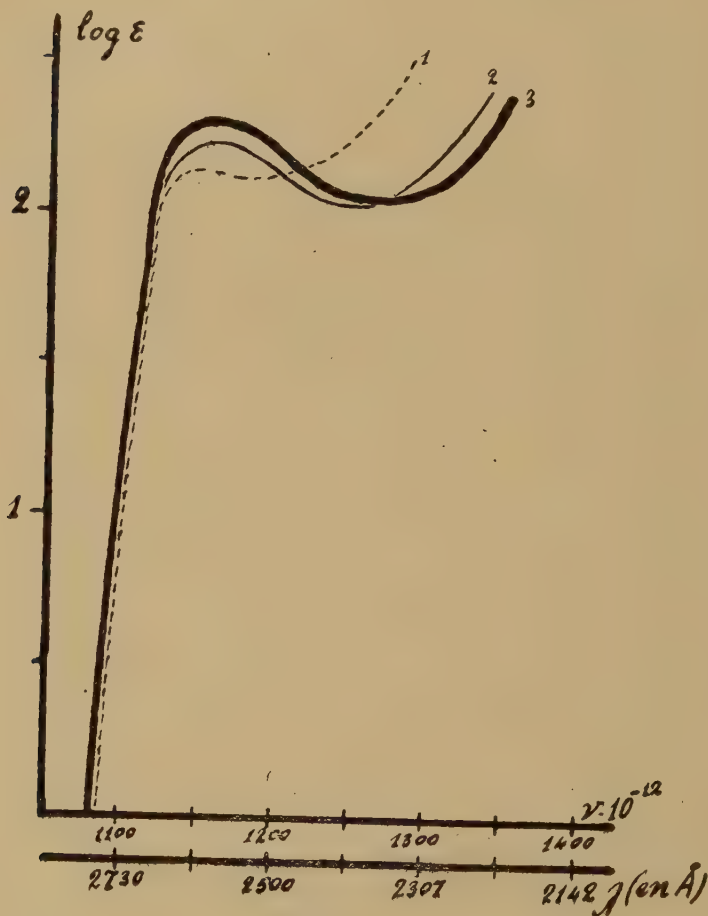


FIG. 12.

dérivés) à l'acide benzylsuccinique (ou de ses dérivés) et n'observer que de faibles différences entre les propriétés des dérivés de la série benzylsuccinique et celle de la série phényléthylsuccinique. Etant donné que l'absorption des termes homologues supérieurs est très voisine de celle d'un

mélange d'éthylbenzène et d'une molécule simple contenant les mêmes chromophores que R, c'est que l'influence

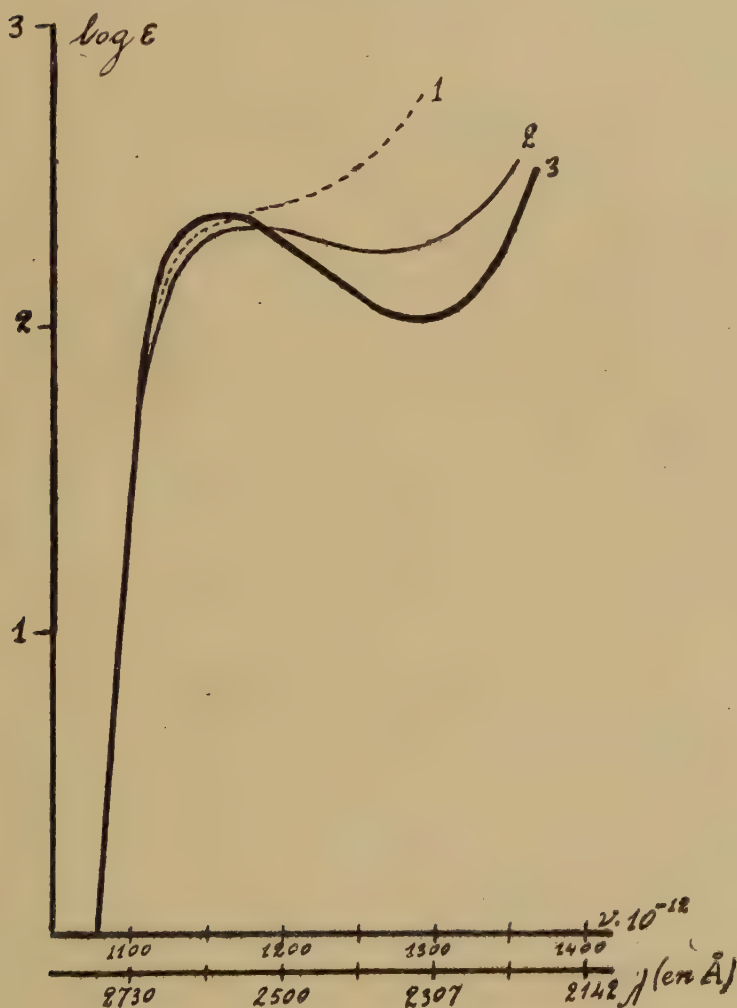


FIG. 13.

mutuelle du radical et du reste de la molécule est très faible sinon nulle, il en résulte donc que les groupes fonctionnels doivent reprendre leur individualité et réagir

comme le feraient les acides, éthers, amides, etc. alcoylsucciniques. C'est effectivement ce que nous avons pu constater pour quelques-unes des réactions caractéristiques de ces composés et nous allons résumer les observations faites.

Réactivité et absorption de l'acide phénylsuccinique et de ses éthers.

Dans le premier chapitre il a été montré que l'absorption de l'acide phénylsuccinique est différente de celle de ses éthers.

Si l'on compare les positions respectives des courbes d'absorption de ces composés, à un mélange équimoléculaire d'éthylbenzène et d'acide (ou d'éther) succinique on voit que la variation de l'absorption attribuable à l'influence mutuelle des chromophores diminue dans l'ordre suivant :



A cette différence dans l'influence mutuelle qui s'exerce entre $\text{C}^6\text{H}^5\text{-}$ et les carboxyles et qui se traduit par une différence d'absorption correspond une variation dans les caractères fonctionnels de ces derniers ; et il en est de même en ce qui regarde les fonctions éthers-sels qui leur correspondent.

C'est ainsi que la fonction acide qui se trouve en α vis-à-vis du radical $\text{C}^6\text{H}^5\text{-}$ s'éthérifie plus lentement et l'éther correspondant s'hydrolyse plus lentement que ne le fait la fonction acide ou éther, qui est située en β vis-à-vis de ce même groupe $\text{C}^6\text{H}^5\text{-}$. Cette différence dans les vitesses de réaction permet de préparer à l'état pur chacun des mono-éthers.

Si l'on éthérifie directement l'acide (voir p. 30) on obtient tout d'abord l'acide éther β (II) ; si l'on saponifie le diéther avec une seule molécule de potasse il se forme le sel de l'acide éther α (III).

Réactivité et absorption dans les séries homologues

Si nous considérons maintenant les réactions intramoléculaires qui peuvent avoir lieu entre les fonctions acides ou leurs dérivés, on constate, en accord avec ce que l'on observe pour l'absorption, une différence notable entre les propriétés chimiques des dérivés phénylsucciniques et celles des dérivés benzylsucciniques. Cette différence dans le comportement chimique entre deux termes successifs devient rapidement très faible et à partir du troisième terme, comme pour l'absorption, nous n'avons observé aucune différence dans les propriétés quand on passe d'un terme au terme suivant d'une même série. Nous allons résumer les observations faites.

1^o Déshydratation des diacides — La formation d'anhydride monomoléculaire par élimination d'eau entre les deux fonctions acides sous l'influence de la chaleur n'est pas aisée avec l'acide phénylsuccinique. La facilité avec laquelle, dans les mêmes conditions, se forme l'anhydride est plus grande pour l'acide benzylsuccinique, et s'accroît encore pour l'acide phényléthylsuccinique. Pour les homologues supérieurs la facilité à la déshydratation semble identique.

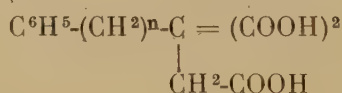
2^o Hydratation des anhydrides. — La fixation de H^2O sur les anhydrides pour donner des diacides se fait beaucoup plus facilement avec l'anhydride phénylsuccinique. On ne remarque aucune différence dans la facilité

avec laquelle l'eau se fixe sur l'un quelconque des homologues supérieurs.

3° Action de la chaleur sur les éthers-acides. — Alors que les éthers-acides de la série phénylsuccinique distillent sous une faible pression sans altération sensible, ses homologues supérieurs sont transformés, dans les mêmes conditions, en un mélange d'anhydride et d'éther-acide.

4° Action de la chaleur sur les sels ammoniacaux. — La distillation sèche du sel d'ammonium de l'acide phénylsuccinique conduit à la formation de la phénylsuccinimide, il en est de même pour le sel d'ammonium de l'acide benzylsuccinique. Les sels des homologues supérieurs sont, par contre, transformés en un mélange d'anhydride et d'imide.

Nous n'avons pas mesuré l'absorption des triacides



ni celle de leurs éthers, étant donné la difficulté avec laquelle on peut isoler ces substances à l'état pur. Cependant il est à prévoir que les modifications dans l'absorption à mesure que l'on monte dans la série auraient un caractère analogue à celui qui est constaté pour les diacides et leurs éthers. Or, nous avons pu observer, ici encore, des différences dans le comportement chimique suivant la distance du groupe C^6H^5 et des autres fonctions.

Nous signalerons en particulier que la décarboxylation partielle des triacides qui se produit au cours de la saponification des triéthers est plus faible pour le premier terme que pour ses homologues supérieurs.

Si dans la série des acides et celle des éthers nous examinons le terme pour lequel l'influence mutuelle des chro-

mophores présents détermine une absorption plus forte que pour tous les autres termes de la même série, nous constatons que le groupe fonctionnel, responsable avec le radical C^6H^5 - de cet accroissement de l'absorption possède une réactivité chimique plus faible que celle qu'il possède dans tous les autres termes de la série (conclusions en contradiction avec les énoncés de M. V. Henri et de M. Staudinger).

Enfin observons que la facilité avec laquelle la formation d'anhydride s'effectue est plus faible pour le premier terme, et que d'autre part la fixation d'une molécule d'eau sur ce même anhydride est plus aisée que pour les autres termes.

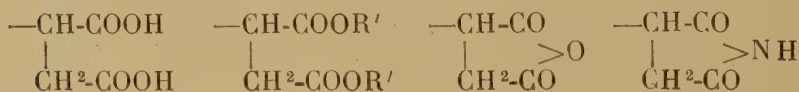
Ceci semble indiquer que la formation du cycle $\begin{array}{c} \text{—CH-CO} \\ | \quad \quad \quad \text{>O} \\ \text{CH}^2\text{-CO} \end{array}$

se fait plus difficilement quand le noyau C^6H^5 - est fixé en α vis-à-vis de l'un des carboxyles.

CONCLUSIONS

Nous résumerons ainsi les recherches précédentes.

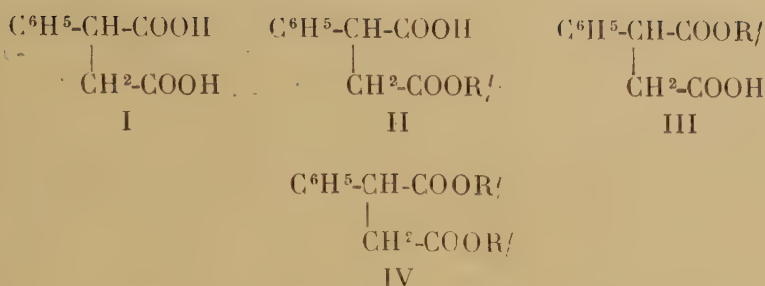
Nous avons préparé à l'état aussi pur que possible les six premiers termes de quelques séries de combinaisons pouvant être représentées par la formule $C^6H^5-(CH^2)^n R$. Dans cette forme le R est l'un des groupes.



Nous avons constaté :

1° Que lorsque n est égal à zéro, C^6H^5 - et R exercent une influence mutuelle très notable qui se traduit par une modification de leur absorption propre. Cette influence mutuelle diminue très rapidement pour des valeurs croissantes de n et, déjà très faible lorsque n est égal à l'unité, elle est pratiquement nulle pour les homologues supérieurs. En sorte que la courbe d'absorption de tous les homologues ici étudiés se superpose, aux erreurs d'expérience près, à celle du mélange équimoléculaire d'éthylbenzène et d'une molécule contenant les mêmes chromophores que R.

2° L'acide phénylsuccinique (I) et ses éthers (II, III, IV) ont une absorption différente.



Ceci s'explique aisément : l'acide et l'éther n'ont pas la même absorption. On peut donc en déduire que l'influence mutuelle de $\text{C}^6\text{H}^5\text{-}$ et COOH est modifiée lorsqu'on éthérifie ce dernier. Comme d'autre part la distance qui sépare le radical aromatique et chacun des carboxyles est différente leur influence mutuelle sera donc également différente. Il en résulte que lorsqu'on éthérifie soit l'un, soit l'autre des carboxyles la variation de l'absorption qui en résulte n'est pas la même.

A ces variations dans les propriétés optiques correspondent des différences dans le comportement chimique des molécules considérées. En particulier les deux carboxyles de l'acide phénylsuccinique ainsi que les deux fonctions éthers-sels de l'éther neutre, les éthers acides II et III ont des propriétés différentes.

On peut faire une remarque analogue si l'on compare les deux premiers termes de toutes les séries étudiées. On constate à la fois une différence très notable dans les propriétés optiques et dans les propriétés chimiques.

Au cours de ce travail nous avons préparé les corps suivants qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été signalés.

1. Phényl-3-butanoate d'éthyle-4-oïque-1.
2. Phényl-2-butanoate d'éthyle-4-oïque-1.
3. Phényl-2-butanediamide-1-4.

4. Benzyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.
 5. Benzyl-2-butanedioate de méthyle-1-4.
 6. Benzyl-2-butanedioylimide-1-4.
 7. Phénoéthyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.
 8. Phénoéthyl-2 carboxy-2-butanedioïque-1-4.
 9. Anhydride du phénoéthyl-2-butanedioïque-1-4.
 10. Phénoéthyl-2-butanedioate de méthyle-1-4.
 11. Phénoéthyl-2-butanedioylimide-1-4.
 12. Phénopropyl-2-butanedioïque-1-4.
 13. Phénopropyl-2-carboxy-2-butanedioïque-1-4.
 14. Phénopropyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.
 15. Anhydride du phénopropyl-2-butanedioïque-1-4.
 16. Phénopropyl-2-butanedioate de méthyle-1-4.
 17. Phénopropyl-2-butanedioylimide-1-4.
 18. Phénobutyl-2-butanedioïque-1-4.
 19. Phénobutyl-2-carboxy-2-butanedioïque 1-4.
 20. Phénobutyl-2-carboxylate d'éthyle-2-butanedioate d'éthyle-1-4.
 21. Anhydride du phénobutyl-2-butanedioïque-1-4.
 22. Phénobutyl-2-butanedioate de méthyle-1-4.
 23. Phénobutyl-2-butanedioylimide-1-4.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Chaleurs spécifiques des gaz aux diverses températures

Vu et approuvé :

Paris, le 13 février 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur,

L'Inspecteur de l'Académie,

G. BEAULAVON.

1652. — Imp. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 2-32
